

Deaktivierungskinetik metallocen- katalysierter Ethenpolymerisationen

- Untersuchungen bei hoher Temperatur
im mittleren Druckbereich -

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Peter Dornik

aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Luft
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	21.11.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	19.01.2004

Darmstadt 2004

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. G. Luft in der Zeit von November 1999 bis November 2003 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Luft danke ich für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln, die dieses Forschungsprojekt ermöglicht hat.

Für die fachlichen Diskussionen bedanke ich mich bei den Herren Dr. Alexander Rau und Dipl.-Ing. Dirk Walther. Weiterhin gilt mein Dank allen übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima vor allem Herrn Dipl.-Ing. Jens Broedermann für die zahllosen Unterhaltungen und das Korrekturlesen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre unermüdliche Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Polyethylen	3
1.2	Historie der Polyethylenherstellung	5
1.2.1	<i>Ziegler-Natta</i> -Katalysatoren	6
1.2.2	<i>Phillips</i> -Katalysatoren	6
1.2.3	Metallocen-Katalysatoren	6
1.3	Industrielle Verfahren	8
1.3.1	Lösungspolymerisation	8
1.3.2	Suspensionspolymerisation	9
1.3.3	Gasphasenpolymerisation	9
1.3.4	Hochdruckpolymerisation	10
1.4	Polymere der Metallocenkatalyse	11
1.5	Weitere Anwendungen von Metallocenen	13
2	Motivation und Aufgabenstellung	14
3	Theoretische Grundlagen	16
3.1	Synthese von Metallocenen	16
3.1.1	Darstellung der Ligandensysteme	17
3.1.2	Metallierungsreaktion	19
3.2	Darstellung der aktiven Spezies	20
3.2.1	Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO)	20
3.2.2	Basenfreie kationische Metallocenkomplexe	22
3.2.3	<i>in-situ</i> -Aktivierung	23
3.2.4	Wechselwirkungen der aktiven Spezies mit Lewis-Basen	24
3.3	Mechanismus und Kinetik der Polymerisation	26

4	Experimenteller Teil	37
4.1	Aufbau der Polymerisationsapparatur	37
4.2	Phasengleichgewicht	40
4.2.1	Phasendiagramm von Ethen und Toluol	43
4.2.2	Löslichkeit von Polyethylen in einem Toluol / Ethen-Gemisch .	47
4.3	Reaktionsbedingungen	48
4.4	Katalysatoren	49
4.4.1	Unverbrückte Metallocene	49
4.4.2	Verbrückte Metallocene	50
4.5	Präparation der Katalysatorsysteme	53
4.5.1	Ablauf der <i>ternären</i> Aktivierung	53
4.5.2	Ablauf der Aktivierung mit Methylaluminoxan	54
4.6	Katalysatorkonzentration	54
4.6.1	Reaktionsordnung bezüglich des Metallocens	56
4.7	Deaktivierung	59
4.7.1	Deaktivierungsreaktionen	60
4.7.2	Reaktionsordnung der Deaktivierung	66
5	<i>Ternäre</i> Katalysatorsysteme	68
5.1	Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung	72
5.2	Aktivierungsenergie der Deaktivierung	81
6	MAO aktivierte Katalysatorsysteme	89
6.1	Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung	92
6.2	Aktivierungsenergie der Deaktivierung	97
7	Präparative Arbeiten	100
7.1	Synthese von Bis[(bis(trimethylsilyl)amin)dimethylsilylcyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid 3	101
7.1.1	1-Chlor-1,1-dimethyl- <i>N,N</i> -bis(trimethylsilyl)silanamin	101
7.1.2	1-Cyclopentadienyl-1,1-dimethyl- <i>N,N</i> -bis(trimethylsilyl)silanamin	101
7.1.3	Bis[(bis(trimethylsilyl)amin)-dimethylsilyl-cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid 3	102

7.2	Synthese von Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 4	103
7.2.1	Dimethylbis(cyclopentadienyl)silan	103
7.2.2	Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 4	103
7.3	Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-bis- (cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 7	104
7.3.1	Bis(chlordimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid . .	104
7.3.2	1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 7	105
8	Zusammenfassung	106
A	Übersicht der eingesetzten Metallocene	109
B	Auswertung der Versuche	111
C	Tabellen der kinetischen Daten	119
C.1	<i>Ternär</i> aktivierte Systeme	119
C.2	MAO aktivierte Systeme	123
D	Abkürzungsverzeichnis	127
	Literaturverzeichnis	133

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prozentualer Anteil der verschiedenen Polymersorten an der weltweiten Gesamtproduktion (2002).	2
1.2	Strukturen der unterschiedlichen Polyethylene.	3
1.3	Produktionsmenge der verschiedenen Polyethylensorten in Westeuropa (2002).	5
1.4	Polymethylen durch Zersetzung von Diazomethan.	5
1.5	Einfluß der Katalysatorstruktur auf die Taktizität von Polypropylen.	12
3.1	Darstellung alkyl-substituierter Cyclopentadienylliganden.	17
3.2	Darstellung eines silylenverbrückten Indenylligandensystems.	18
3.3	1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien durch intramolekulare Pinakolkupplung.	18
3.4	Synthese von 1,4,7-Trimethylinden.	19
3.5	Synthese eines Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorids.	19
3.6	Zusammensetzung von MAO.	20
3.7	Aktivierung eines Zirkonocens mit MAO.	21
3.8	Aktivierung durch Protolysereaktion.	22
3.9	Erzeugung eines Metallocenkations durch Alkylabstraktion.	23
3.10	Adduktgleichgewicht des solvatisierten Kations.	25
3.11	Kettenaufbaureaktion nach <i>Breslow</i>	26
3.12	Direktinsertions-Mechanismus von <i>Cossée</i> und <i>Arlman</i>	27
3.13	Kettenabbruch durch β -H-Übertragung nach <i>Cossée</i> und <i>Arlman</i>	28
3.14	<i>Green-Rooney</i> -Mechanismus.	29
3.15	Agostische Wechselwirkungen.	30
3.16	Modifizierter <i>Green-Rooney</i> -Mechanismus nach <i>Brookhart</i>	31
3.17	Mechanismus der Monomerinsertion nach <i>Ystenes</i>	32

3.18	<i>pull-in</i> -Mechanismus von <i>Brintzinger</i>	34
3.19	Kinetisches Schema der Insertion nach <i>Fait</i>	36
4.1	Fließschema der Polymerisationsapparatur.	38
4.2	Phasenzusammensetzung von Ethen / Toluol.	43
4.3	Phasenzusammensetzung bei Variation der Temperatur; $p = 7$ MPa.	45
4.4	Löslichkeit von Ethen in Toluol in Abhängigkeit von Druck bzw. Temperatur.	46
4.5	Unverbrückte Standardmetallocene 1 und 2	49
4.6	Metallocen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ 3	50
4.7	Silylverbrückte Metallocene 4 und 5	51
4.8	<i>ansa</i> -Metallocen $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ 6	51
4.9	Heteroatomverbrücktes Metallocen $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 7	52
4.10	Donorfunktionalisiertes Metallocen 8	52
4.11	Reaktionsordnung des Metallocens $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ bei 100 bzw. 140 °C.	57
4.12	Deaktivierung MAO-haltiger Systeme.	59
4.13	Adduktbildung mit Aluminiumalkylen.	61
4.14	CH-Aktivierungsreaktion.	61
4.15	Deaktivierung durch Allylbildung.	62
4.16	CH-Aktivierung mit Alkanabspaltung bei $[(t\text{-Bu})_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$	63
4.17	Aryl-Transfer auf das Zirkonocenokation.	63
4.18	Ligandenaustauschreaktion.	64
4.19	Disproportionierung mit anschließender Reduktion.	65
5.1	Bestimmung der Deaktivierungskoeffizienten von 4 bei 100 °C.	71
5.2	Bestimmung der Deaktivierungskoeffizienten von 4 bei 140 °C.	72
5.3	Polymerisationsverlauf mit Katalysator 1 bei verschiedenen Temperaturen.	73
5.4	Vergleich der Halbwertszeiten der Katalysatoren 1 , 2 und 3 bei 100 und 130 °C.	75
5.5	Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten von 1 und 4	77
5.6	Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten von 4-7	79
5.7	Vergleich der Halbwertszeiten von 4 und 8 bei 100 bzw. 120 °C.	80
5.8	Vergleich der Aktivierungsenergien der Metallocene 1-3	83

5.9	Vergleich der Aktivierungsenergien der <i>ansa</i> -Metallocene 4-6	84
5.10	Einfluß der Verbrückung auf die Aktivierungsenergie.	85
5.11	Vergleich der Temperaturabhängigkeit von 7 mit 2 und 6	86
5.12	Simulation der Polymerisationsverläufe von 1	87
5.13	Simulation der Polymerisationsverläufe von 6	88
6.1	Vergleich der Halbwertszeiten von 1 mit MAO bzw. <i>ternärer</i> Akti- vierung.	93
6.2	Vergleich der Halbwertszeiten von 1-3 mit MAO aktiviert.	94
6.3	Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung von 4-7	95
6.4	Koordination des Brückensauerstoffs am Zirkonzentrum bzw. am Co- katalysator MAO.	96
6.5	Vergleich der Aktivierungsenergien bei <i>ternärer</i> bzw. MAO Aktivierung.	98
6.6	Aktivierungsenergien von 7 bei <i>ternärer</i> bzw. MAO Aktivierung.	99
A.1	Strukturformeln der eingesetzten Metallocene.	110
B.1	Zeitlicher Verlauf der Ethen-Nachdosierung.	116
B.2	Bestimmung des Ethenumsatzes.	116
B.3	Verlauf der Produktivität während der Polymerisation.	117
B.4	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation.	117
B.5	Geschwindigkeitskoeffizient und Anfangsgeschwindigkeit bei Deakti- vierung erster Ordnung.	118
B.6	Geschwindigkeitskoeffizient und Anfangsgeschwindigkeit bei Deakti- vierung zweiter Ordnung.	118

Tabellenverzeichnis

1.1	Reaktionsbedingungen der großtechnischen Verfahren.	8
4.1	Phasenzusammensetzung und Wechselwirkungsparameter des Systems Ethen / Toluol bei 90 bis 140 °C; $p = 7$ MPa.	44
4.2	Meßbedingungen der Phasengleichgewichtsmessung in einem System aus HDPE / Ethen / Toluol.	47
5.1	Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung von 3 und 7	68
5.2	Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung von 1 , 6 und 8	69
5.3	Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung von 4 und 5	70
5.4	Aktivierungsenergie, Fehlerabschätzung und präexponentieller Faktor der <i>ternär</i> aktivierten Katalysatoren 1-7	82
6.1	Vergleich der berechneten Ausbeute mit der Auswaage an PE von 3	90
6.2	Vergleich der berechneten Ausbeute mit der Auswaage an PE von 6	90
6.3	Einfluß von $[Al] / [Zr]$ auf Produktivität und Deaktivierung.	93
6.4	Aktivierungsenergie, Fehlerabschätzung und präexponentieller Faktor der MAO aktivierten Katalysatoren 1-7	97
B.1	Meßdaten eines Versuchs von Metallocen 1 mit <i>ternärer</i> Aktivierung bei 100 °C.	111
C.1	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 1 <i>ternär</i> aktiviert.	119
C.3	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 3 <i>ternär</i> aktiviert.	120
C.2	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 2 <i>ternär</i> aktiviert.	120

C.4	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 4 <i>ternär</i> aktiviert.	121
C.5	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 5 <i>ternär</i> aktiviert.	121
C.6	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 6 <i>ternär</i> aktiviert.	122
C.7	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 7 <i>ternär</i> aktiviert.	122
C.8	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 8 <i>ternär</i> aktiviert.	123
C.9	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 1 MAO aktiviert.	123
C.10	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 2 MAO aktiviert.	124
C.11	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 3 MAO aktiviert.	124
C.12	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 4 MAO aktiviert.	125
C.13	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 5 MAO aktiviert.	125
C.14	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 6 MAO aktiviert.	126
C.15	Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von 7 MAO aktiviert.	126

1 Einleitung

„*Ipsa scientia potestas est.*“ -

„Wissen selbst ist Macht.“

Sir Francis Bacon (1561-1626)

Das Motiv von Forschung ist seit jeher einfach - es heißt Neugier. Der Mensch ist bestrebt zu wissen was ist, und wie es funktioniert. Mehr Wissen um die Gesetzmäßigkeiten der Natur bedeutet mehr Möglichkeiten sie zu beherrschen und zu richten. Akademische Forschung selbst sollte, frei jeder Bewertung, einzig der Mehrung des Wissens dienen. Doch kann sie sich dadurch krönen, indem ihre Erkenntnisse Einzug in das tägliche Leben halten, und sie somit direkt dem Wohle der Menschheit dienen kann.

So ist die Forschung auf dem Gebiet der Metallocene eng mit ihrer Anwendung als Katalysatoren für die Herstellung von Polymeren verknüpft. Das Wissen über die Wirkungsweise von Metallocenkatalysatoren in der Olefinpolymerisation spiegelt sich in Form innovativer Polymere und der Optimierung von Produktionsprozessen im Alltag wider.

Neben ihren vielfältigen werkstofflichen Eigenschaften sind Polyolefine auch im Sinne der Nachhaltigkeit attraktive Verbindungen, da sie aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung einen erdöläquivalenten Energieinhalt aufweisen und so unproblematisch neben einer werkstofflichen Wiederverwertung auch energetisch nutzbar sind.

Aus Abbildung 1.1 geht hervor, daß über 50 % aller hergestellten Kunststoffe auf die beiden Polyolefine Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) entfallen [1]. Wobei Polyethylen mit rund einem Drittel aller weltweit produzierten Polymere nachwievor der am weitestverbreitete Standardkunststoff ist. Die Produktionsmenge belief sich im Jahr 2002 auf 55,8 Mio. Tonnen. Im gleichen Zeitraum wurden in der Bundesrepublik Deutschland 2,94 Mio. Tonnen erzeugt [1].

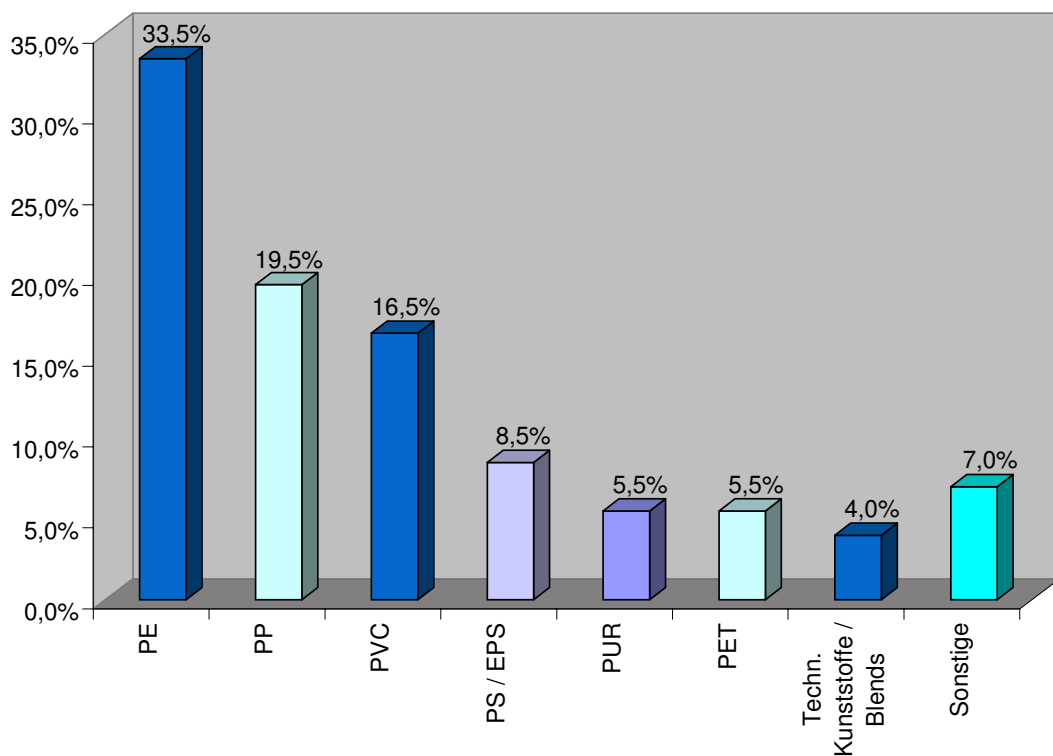


Abbildung 1.1: Prozentualer Anteil der verschiedenen Polymersorten an der weltweiten Gesamtproduktion (2002).

1.1 Polyethylen

Polyethylen lässt sich, abhängig von seiner molekularen Struktur und den damit verbundenen Produkteigenschaften, in die folgenden drei Gruppen unterteilen:

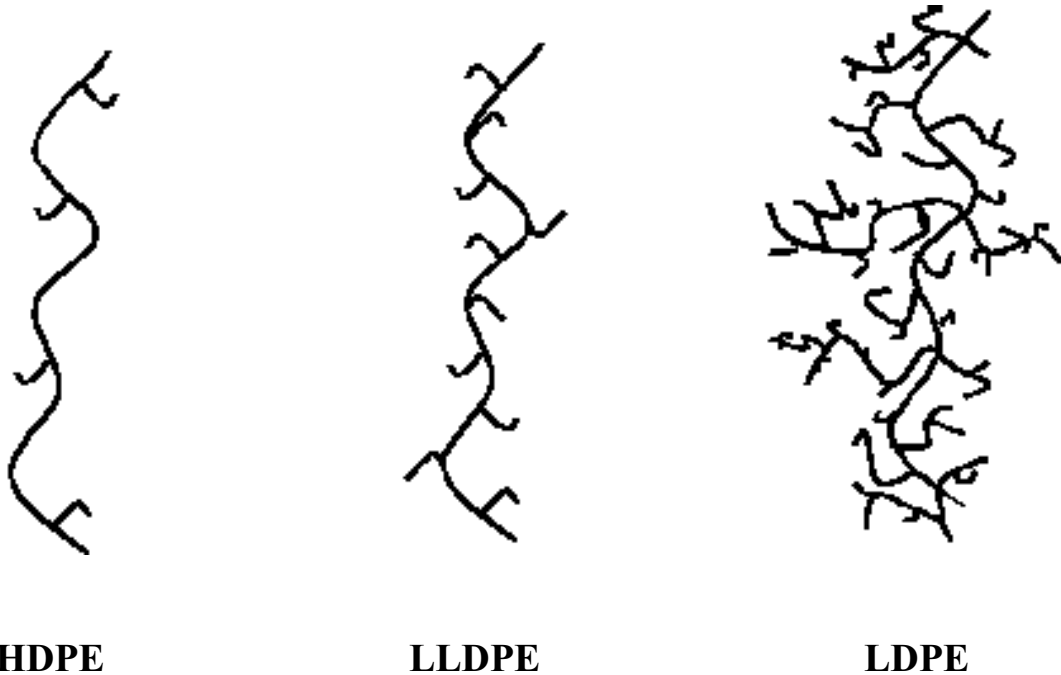


Abbildung 1.2: Strukturen der unterschiedlichen Polyethylene.

- **HDPE** (*high density polyethylene*), Polyethylen hoher Dichte weist aufgrund seines sehr geringen Verzweigungsgrades eine lineare Struktur auf (Abbildung 1.2). Die Dichte von HDPE liegt im Bereich zwischen $0,94$ und $0,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und der Kristallisationsgrad ist mit $80-90\%$ sehr hoch [2].
- **LLDPE** (*linear low density polyethylene*), Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen (meist 1-Buten oder 1-Hexen) führt zum linearen Polyethylen niedriger Dichte (Abbildung 1.2). Die kurzen Seitenketten beruhen auf dem Einbau des Comonomers. Die Länge und die Anzahl der Verzweigungen lässt sich durch die Auswahl und die Konzentration des Comonomers steuern. Die verzweigte Struktur bewirkt eine Absenkung der Dichte gegenüber HDPE. Es können

Polymere im Dichtebereich von $0,87$ bis $0,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erzeugt werden; wobei für Produkte mit geringen Dichten im Bereich von $0,87$ bis $0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ die Bezeichnung **VLDPE** (*very low density polyethylene*) gebräuchlich ist [3]. Polymere mit Dichten zwischen $0,91$ und $0,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ hingegen werden als LLDPE bezeichnet [2, 4].

- **LDPE** (*low density polyethylene*), im Polyethylen niedriger Dichte finden sich im Gegensatz zu LLDPE neben Kurzketten- auch Langkettenverzweigungen (Abbildung 1.2). Da LDPE ein Homopolymer des Ethens ist, resultieren die Verzweigungen lediglich aus der Art und Weise der Herstellung des Polymers. LDPE wird durch radikalische Polymerisation erhalten, wobei intramolekulare Radikalübertragungsreaktionen zu Kurzketten- und intermolekulare zu Langkettenverzweigungen führen. Der Kristallisationsgrad ist aufgrund der starken Verzweigung gering und liegt zwischen 50 und 60% . Die Dichten der auf diesem Wege erhaltenen Polymere bewegen sich zwischen $0,915$ und $0,935 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [2].

HDPE und LDPE bilden mit zusammen etwa 80% weiterhin den größten Teil des hergestellten Polyethylens (Abbildung 1.3) [5]. In den letzten Jahren konnte jedoch beobachtet werden, daß sich der Marktanteil von LDPE zu Gunsten des LLDPE erniedrigt hat, während die Menge des hergestellten HDPE nahezu konstant blieb [6]. Diese Entwicklung läßt sich mit den überdurchschnittlichen Wachstumsraten der katalytischen Verfahren für die Herstellung von HDPE und LLDPE erklären.

1998 wurde in Westeuropa 75% des erzeugten LDPE und LLDPE zur Herstellung von Folienmaterial verwendet [7, 8]. Der Haupteinsatzbereich von HDPE hingegen liegt mit 34% in der Herstellung von Hohlkörpern. Es folgen mit gleichen Anteilen von etwa 20% die Herstellung von Folien, die Verarbeitung zu Rohren und Platten und der Einsatz im Spritzguß [9].

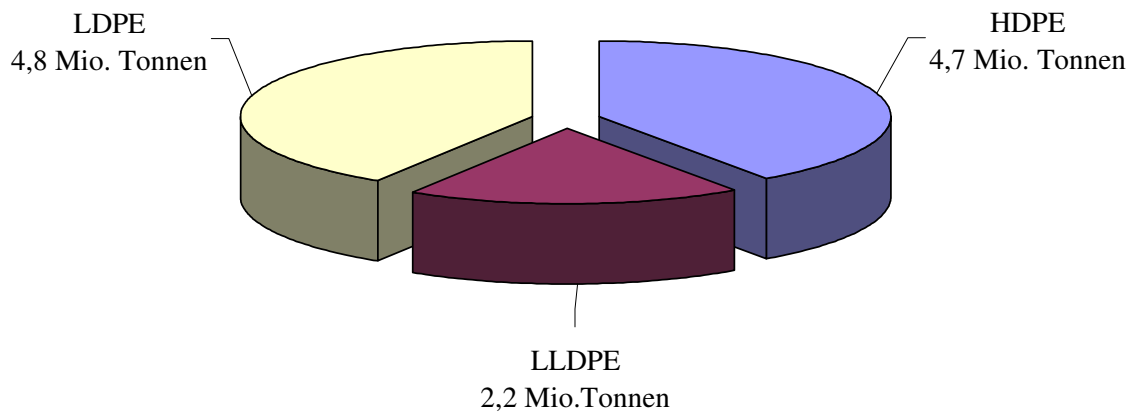


Abbildung 1.3: Produktionsmenge der verschiedenen Polyethylensorten in Westeuropa (2002).

1.2 Historie der Polyethylenherstellung

Anfang des 20. Jahrhunderts haben *Pechmann* sowie *Bamberger* und *Tschirner* erstmals kristallines Polymethylen durch Zersetzung von Diazomethan erhalten (Abbildung 1.4) [10]. Daß dieses Verfahren für die industrielle Produktion ungeeignet war, ist aufgrund der Eigenschaften des Diazomethans offensichtlich.

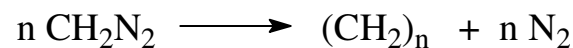


Abbildung 1.4: Polymethylen durch Zersetzung von Diazomethan.

Mitte der 30'er Jahre des vergangenen Jahrhunderts gelang es dem britischen Chemiekonzern *ICI* erstmals Polyethylen großtechnisch herzustellen. Dabei wurde in einem radikalischen Prozeß bei Drücken von bis zu 100 MPa und Temperaturen zwischen 100 und 300 °C unter Zugabe von Initiatoren LDPE erzeugt. Dieses Verfahren wird auch heute noch, unter optimierten Reaktionsbedingungen und mit Einsatz verbesserter Radikalstarter, angewendet [2, 11, 12, 13].

1.2.1 *Ziegler-Natta-Katalysatoren*

Ziegler entdeckte 1953 am *Max-Planck*-Institut in Mülheim, daß sich mit dem System Titan-tetrachlorid (TiCl_4) / Diethylaluminiumchlorid (AlEt_2Cl) bei Normaldruck und Raumtemperatur Ethen zu HDPE polymerisieren läßt [14, 15, 16]. Ein Jahr später war es *Natta*, der am Polytechnischen Institut in Mailand zeigen konnte, daß sich mit Hilfe von Systemen der Übergangsmetallhalogenide der IV. und V. Nebengruppe und Metallalkylen der II. und III. Hauptgruppe auch prochirale Monomere wie Propen stereoselektiv polymerisieren lassen [17]. Heute ist daher der Name *Ziegler-Natta-Katalysator* für Systeme auf dieser Basis gebräuchlich. Die anfänglich niedrigen Aktivitäten waren bedingt durch die geringe Anzahl aktiver Zentren auf der Oberfläche der heterogenen Katalysatoren. Durch Verwendung geeigneter Trägermaterialien (überwiegend MgCl_2) können heute Produktivitäten von bis zu einer Tonne Polymer pro Gramm Übergangsmetall erzielt werden [2].

1.2.2 *Phillips-Katalysatoren*

Parallel zu den Arbeiten von *Ziegler* wurden in den frühen 50'er Jahren in den USA von den Firmen *Phillips* und *Standard Oil* ebenfalls Katalysatoren zur Polymerisation von Ethen entwickelt. Während *Zletz* 1951 für *Standard Oil* einen Katalysator auf Molybdänoxidbasis entwickelte, entdeckten *Hogan* und *Banks* für die *Phillips Petroleum Company*, daß sich mit Hilfe von Chromoxid (CrO_3) auf Aluminiumoxid-Siliziumdioxidträgern Ethen polymerisieren läßt [18, 19, 20]. Eine Aktivierung dieser Katalysatoren mit Hauptgruppenmetallalkylen ist nicht erforderlich. Da der Hauptteil der aktiven Zentren für die Polymerisation zugänglich ist, lassen sich mit diesen sogenannten *Phillips-Katalysatoren* hohe Produktivitäten erzielen [2].

1.2.3 *Metallocen-Katalysatoren*

Die jüngste Generation von Katalysatoren zur Ethenpolymerisation stellen die Metallocenkatalysatoren dar. Erstmals kamen Katalysatoren auf Metallocenbasis 1991 für die Herstellung von LLDPE industriell zum Einsatz [10].

Die Entwicklung der Metallocenkatalysatoren reicht schon bis in das Jahr 1957 zurück. Damals wurden von *Natta* und *Breslow* erstmals lösliche, homogene Metallocenkatalysatoren zur Ethenpolymerisation eingesetzt. Weil sie strukturell vollständig charakterisierbar waren, dienten sie als Modellsysteme zur Aufklärung und zum

besseren Verständnis der *Ziegler-Natta*-Katalyse. Metallocendichloride wurden mit einem Aluminiumalkyl - dem Cokatalysator - zum polymerisationsaktiven Katalysator umgesetzt. Diese ersten Systeme zeigten allerdings nur geringe Aktivitäten [21, 22, 23].

In den 70'er Jahren wurde von verschiedenen Gruppen beobachtet, daß Spuren von Wasser die Polymerisation metallocenhaltiger Katalysatorsysteme verbessern können [24, 25]. 1980 gelang es *Sinn* und *Kaminsky* hochaktive Metallocensysteme zu entwickeln. Sie verwendeten Methylaluminoxan (MAO), das Produkt der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA), als Cokatalysator [26]. Durch die Verwendung des Cokatalysators MAO konnten Produktivitäten von bis zu 100 Tonnen PE pro Gramm Übergangsmetall erreicht werden; diese Ergebnisse weckten das Interesse der Industrie.

Die technische Anwendung von Metallocenkatalysatoren verzögerte sich allerdings wegen des hohen Preises von MAO und wegen der hohen $[Al] / [Übergangsmetall]$ -Verhältnisse, die zur Aktivierung benötigt werden. Außerdem konnten mit diesen ersten Metallocenkatalysatorsystemen prochirale Monomere wie Propen nur zu ataktischen Produkten polymerisiert werden.

Mit der Entdeckung stereoselektiver Metallocenkatalysatoren im Jahre 1984 gelang schließlich der entscheidende Durchbruch. Eine Steuerung der Produkteigenschaften von Polymeren wurde durch die Polymerisation prochiraler Monomere mit chiralen Metallocenen möglich. Durch die Einführung von Alkyl- oder Silylbrücken war es möglich, die freie Rotation der am Zentralmetall η^5 -gebundenen Cyclopentadienylringe zu verhindern. Für Metallocene, die solche Brückengruppen enthalten, hat sich der Name *ansa*-Metallocene (*ansa*: griech.: Henkel) eingebürgert [27, 28].

Um auf den Einsatz des kostspieligen MAO verzichten zu können, wurden Mitte der 80'er Jahre binäre Metallocenkatalysatorsysteme entwickelt. Hierin reagiert ein Aktivator nahezu quantitativ mit einem Metallocenalkyl zur polymerisationsaktiven Spezies [29, 30]. Für die Industrie war diese Methode der Aktivierung jedoch von geringem Interesse, da die dialkylierten Vorstufen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. In den letzten Jahren haben sich jedoch vermehrt MAO-freie, *ternäre* Katalysatorsysteme etabliert. In einem ersten Schritt wird hierbei ein Metallocendichlorid mit Hilfe eines Aluminiumalkyls (AlR_3) alkyliert; im zweiten Schritt wird dann durch Zugabe eines Aktivators das polymerisationsaktive Kation generiert [31, 32].

1.3 Industrielle Verfahren

Zur Herstellung von Polyethylen stehen in der Technik vier verschiedene Verfahren zur Verfügung. Tabelle 1.1 liefert einen Überblick über die jeweiligen Reaktionsbedingungen der einzelnen Prozesse. Lösungs-, Suspensions- und Gasphasenverfahren werden zur Herstellung von HDPE und LLDPE eingesetzt, während das Hochdruckverfahren in erster Linie zur Produktion von LDPE verwendet wird.

Tabelle 1.1: Reaktionsbedingungen der großtechnischen Verfahren.

	T [°C]	p [MPa]	Polymere
Lösung	100 - 270	0,7 - 20	HDPE / LLDPE
Suspension	30 - 110	0,1 - 4,0	HDPE / LLDPE
Gasphase	60 - 100	0,15 - 0,30	HDPE / LLDPE
Hochdruck	130 - 300	100 - 300	LDPE / LLDPE

1.3.1 Lösungspolymerisation

Bei der Lösungspolymerisation, die zur Herstellung von HDPE und LLDPE verwendet werden kann, liegen sowohl die Monomere als auch die Polymere in einem Lösungsmittel gelöst vor. Meist handelt es sich dabei um aliphatische Kohlenwasserstoffe, deren Siedetemperatur über der Schmelztemperatur des Polymers liegt, um eine ausreichende Löslichkeit des Polymers im Lösungsmittel zu gewährleisten. Aus diesem Grund findet die Reaktion bei Temperaturen von 100 bis 270 °C statt. Eine hohe Konzentration des Monomers wird durch Reaktionsdrücke zwischen 0,7 und 20 MPa erreicht. Die Verweilzeiten bewegen sich zwischen 10 und 30 min. Der Umsatz im Lösungsprozeß ist auf maximal 10 % begrenzt, da sich mit fortschreitender Reaktionsdauer das Polymer im Lösungsmittel anreichert und somit zu einer Erhöhung der Viskosität des Reaktionsmediums führt. Weil sich kleine Reaktoren mit kurzen Verweilzeiten einsetzen lassen, sind hohe Raum-Zeit-Ausbeuten möglich. Gravierender Nachteil dieses Verfahrens ist allerdings die aufwendige Abtrennung des Polymers vom Lösungsmittel [2, 13].

1.3.2 Suspensionspolymerisation

Im Suspensionsverfahren wird die Polymerisation meist in Rührkessel- oder Schlaufenreaktoren durchgeführt. Es werden Lösungsmittel verwendet, in denen das Polymer praktisch unlöslich ist und somit als Suspension vorliegt. Um ein Anquellen der Polymerpartikel durch das Suspensionsmittel zu verhindern, wird die Reaktionstemperatur auf maximal 110 °C begrenzt. Wegen der niedrigen Reaktionstemperaturen lassen sich neben *Ziegler-Natta*- und *Phillips*-Katalysatoren auch Katalysatoren auf Metallocenbasis einsetzen, da schnelle Deaktivierungsreaktionen in diesem Temperaturbereich nur eine untergeordnete Rolle spielen. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeiten liegt die Verweilzeit zwischen 2 und 6 h. Es werden deshalb relativ große Reaktoren benötigt, die wegen möglicher Ablagerungen auch stark durchmischt werden müssen. Die Reaktionsdrücke bewegen sich zwischen 0,1 und 4 MPa. Im Suspensionsverfahren lassen sich aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur Polymere mit extrem hohem Molekulargewicht herstellen. Weiterhin ist der Einsatz einer Vielzahl von Comonomeren möglich, mit deren Hilfe sich die Eigenschaften der erzeugten Polymere vielfältig variieren lassen. Die Kaskadentechnologie stellt eine spezielle Betriebsweise in der Suspensionspolymerisation dar. Durch In-Reihe-Schaltung mehrerer Reaktoren ist die Herstellung von *in-situ*-Blends möglich. Nachteile des Suspensionsverfahrens sind die schlechte Nutzbarkeit der Reaktionswärme und - wie bei der Lösungspolymerisation - auch die kostenintensive Abtrennung des Polymers vom Suspensionsmittel [2, 13].

1.3.3 Gasphasenpolymerisation

Bei der Gasphasenpolymerisation werden geträgerte Katalysatoren eingesetzt auf denen in einem Fließbett mit Ethen das Polymer aufwächst. Das Polymer liegt also, wie auch bei der Suspensionspolymerisation, in Form heterogener Partikel vor. Die erste Anlage zur Gasphasenpolymerisation von Ethen wurde 1968 in Betrieb genommen, da es bis dahin nicht möglich war, heterogene Katalysatoren mit hoher Aktivität sowie geeigneter Korngrößenverteilungen für den Wirbelschichtprozeß bereitzustellen. Abhängig vom Katalysator können unterschiedliche Trägermaterialien Verwendung finden. Im Falle der Metallocene haben sich Silikate als besonders günstig erwiesen [33].

Die Reaktionstemperaturen bewegen sich zwischen 60 und 100 °C. Höhere Temperaturen würden zu einer Koagulation der Katalysatorpartikel führen. Der Druckbereich für die Gasphasenpolymerisation liegt zwischen 0,15 und 0,30 MPa. Da alle Edukte in Form von Gasen vorliegen müssen, ist die Auswahl von Comonomeren gegenüber dem Suspensionsverfahren eingeschränkt. Zumeist wird 1-Buten als Comonomer zugesetzt. Nachteilig wirken sich in diesem Verfahren die niedrigen Umsätze aus, die bei etwa 1 bis 2 % pro Durchgang liegen. Allerdings lassen sich in diesem Prozeß die Molmassen der Polymere sehr gut durch Zudosierung von Wasserstoff regeln, und es entfällt eine aufwendige Abtrennung und Trocknung des Polymers vom Lösungsmittel [2, 13].

1.3.4 Hochdruckpolymerisation

Der Hochdruckprozeß wird auch weiterhin hauptsächlich zur radikalischen Polymerisation von LDPE eingesetzt. Es kommen kontinuierlich betriebene Rohrreaktoren oder Autoklaven zum Einsatz, die für die radikalische Polymerisation zu LDPE eine Produktionsleistung von bis zu 300000 Tonnen Polymer per anno ermöglichen [34]. Die Polymerisation wird durch Zudosierung von Initiatoren gestartet; in der Regel sind dies elementarer Sauerstoff oder organische Peroxide. Bei den gegebenen Reaktionstemperaturen von 130 bis 300 °C und Drücken zwischen 100 und 300 MPa liegt Ethen im überkritischen Zustand vor. Das entstehende Polyethylen wird vollständig darin gelöst, so daß eine homogene Reaktionsführung gewährleistet ist. Es kann also auf den Einsatz zusätzlicher Lösungsmittel verzichtet werden. Die Abtrennung des Polymer erfolgt durch Entspannen.

Der hohe Druck führt durch die damit verbundene hohe Konzentration des Monomers, ebenso wie die hohen Reaktionstemperaturen zu einer Beschleunigung der Reaktion. Es ist daher möglich die Verweilzeiten sehr klein zu halten, so daß sich im Hochdruckprozeß sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreichen lassen.

Die Nachteile des Hochdruckverfahrens sind allerdings augenscheinlich. Die Reaktoren, die für die hohen Drücke ausgelegt sein müssen, verursachen hohe Investitionskosten, und es besteht ein hoher Energiebedarf für die Kompression des Monomers. Da man sich bei den gegebenen Drücken und Temperaturen dicht an der Zerfallsgrenze von Ethen bewegt, sind für die Anlagen außerdem besondere Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

1.4 Polymere der Metallocenkatalyse

Polymere, die durch Katalyse mit Metallocenen erzeugt werden, weisen ein zum Teil erheblich anderes Eigenschaftsprofil gegenüber herkömmlichen Polymeren auf. Um zu kennzeichnen, daß es sich um Metallocenpolymere handelt, wird den einzelnen Polymersorten das Präfix „*m*“ vorangestellt.

Bei den Metallocen-Katalysatoren handelt es sich um sogenannte *single-site* Katalysatorsysteme. D.h., daß alle aktiven Zentren einheitlich sind. Aufgrund dieser *single-site* Eigenschaften der Metallocensysteme werden Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung - entsprechend einer *Schulz-Flory*-Verteilung - mit Polydispersitäten um Zwei erhalten. Aus dieser Tatsache heraus ergeben sich eine Reihe von Vorteilen. Zum einen bewirkt diese enge Verteilung einen geringen Gehalt extrahierbarer Anteile, was diese Polymere besonders für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie prädestiniert. Ein weiterer Vorteil besteht im Einbauverhalten von Comonomeren. Während klassische *Ziegler-Natta*-Katalysatoren eine Tendenz zum Einbau der Comonomere in den niedermolekularen Teil des Polymers zeigen, gelingt es beim Einsatz von homogenen Metallocenkatalysatorsystemen die Comonomere gleichmäßig und unabhängig von der Molmasse des Polymers in die Polyethylenkette einzufügen.

Der entscheidende Durchbruch für den industriellen Erfolg von Metallocenkatalysatoren gelang allerdings erst mit der Entdeckung von *ansa*-Metallocenen, die prochirale Monomere stereoselektiv polymerisieren können. Die Stereochemie der Polymere läßt sich dabei über das Ligandensystem des Katalysators steuern. So gelang es *Ewen* im Jahre 1984 mit einem Gemisch aus *meso*- und *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ / MAO eine Mischung von ataktischem und isotaktischem Polypropylen herzustellen [27]. Unter Verwendung von *rac*- $\text{Et}(\text{IndH})_2\text{ZrCl}_2$ / MAO erhielt *Kaminsky* ausschließlich isotaktisches Polypropylen [35, 36]. Syndiotaktisches Polypropylen konnte durch Einsatz des C_5 -symmetrischen *ansa*-Metallocens $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ oder C_1 -symmetrischer Katalysatoren des Typs $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(3\text{-R-2-R}'\text{-Ind})\text{ZrCl}_2$ erhalten werden [37, 38, 39]. Mit den beiden erstgenannten Katalysatorsystemen konnten allerdings nur Polymere mit relativ geringen Molmassen erhalten werden. Es wurden daher viele Versuche unternommen, die Katalysatoren dahingehend zu verändern, Polymere mit höheren Molekulargewichten und verbesserter Taktizität bei gleichzeitig erhöhter Aktivität des Katalysators zu erhalten. Austausch des Zentralmetalls von Zirkonium zu Hafnium erbrachte zwar höhere Molmassen, die Aktivität der Hafnium-Analoga beträgt

jedoch nur etwa 5 % der entsprechenden Zirkoniumsysteme [40, 41]. Die Erhöhung der Anzahl der Brückenatome führte dazu, daß sich die Eigenschaften dieser *ansa*-Metallocene denen der unverbrückten Systeme annäherten [42]. Erst als *Spaleck* die Ethyliden- gegen eine Dimethylsilylenbrücke austauschte und einen Methylsubstituenten in 2-Position des Indenylliganden einführte, konnte ein Polymer mit fünfmal höherer Molmasse bei gleichzeitig verbesserter Isotaktizität erhalten werden. Durch weitere Variation der Substituenten am Indenylringsystem konnte die Katalysatoraktivität und auch die Stereoselektivität nochmals gesteigert werden [40, 43]. Neben der Struktur der eingesetzten Metallocene spielt jedoch auch die Auswahl der Cokatalysatoren für die Stereoselektivität der Katalysatorsysteme eine Rolle [44]. Abbildung 1.5 verdeutlicht, wie die Stereochemie der Polymere über die Struktur der Katalysatoren gesteuert werden kann.

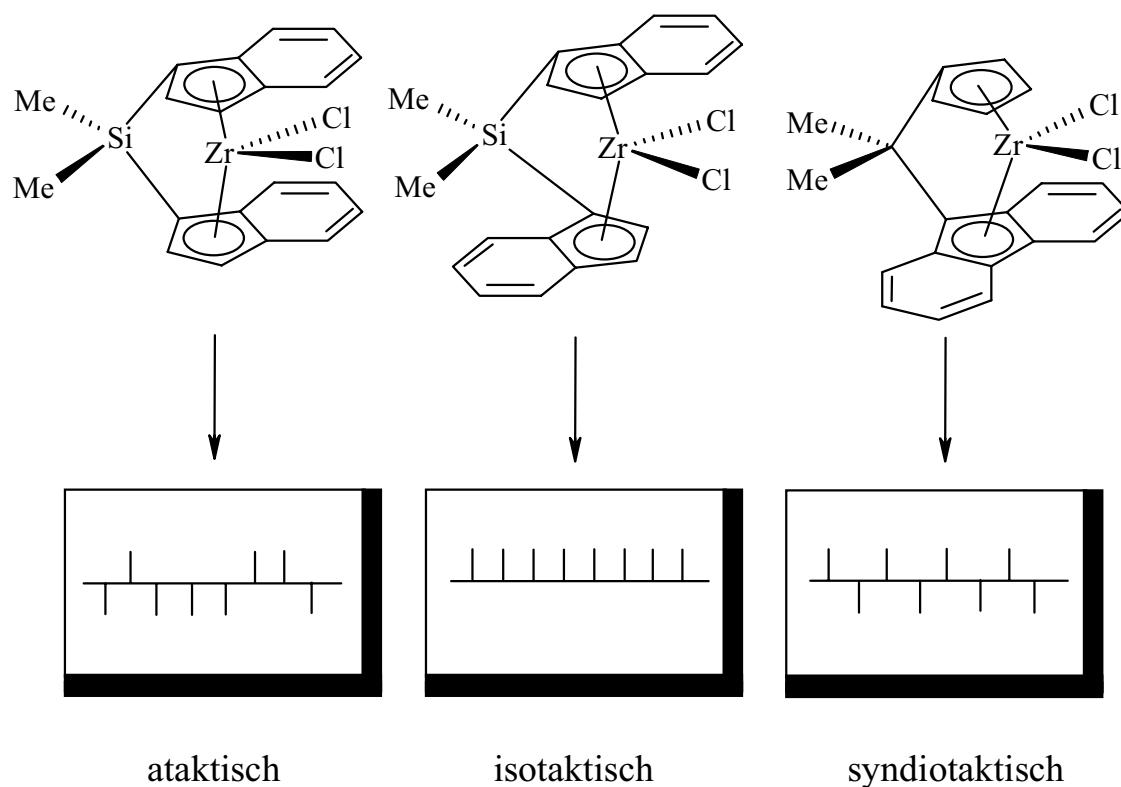


Abbildung 1.5: Einfluß der Katalysatorstruktur auf die Taktizität von Polypropylen.

1.5 Weitere Anwendungen von Metallocenen

Neben dem Einsatz in der Polymerisation finden metallocenhaltige Katalysatoren auch Anwendung in anderen Prozessen. Durch die Verwendung chiraler *ansa*-Metallocene können Reaktionen mit oft sehr hohen Enantioselektivitäten durchgeführt werden. Was den Einsatz von Metallocenen auch bei den folgenden Reaktionen attraktiv macht [45, 46]:

- Oligomerisierungen
- Silan-Oligomerisierungen
- Cyclisierungsreaktionen
- Metathesereaktionen
- Hydrometallierungen
- *Diels-Alder*-Reaktionen
- Hydrierungen

Zukünftige Anwendungen von Gruppe-IV-Metallocenen müssen jedoch nicht auf das Gebiet der Katalyse chemischer Reaktionen beschränkt bleiben. Stellvertretend sei hier die kürzlich gefundene starke Antitumor-Wirkung substituierter Titanocene erwähnt [47].

2 Motivation und Aufgabenstellung

Die Anwendung metallocenhaltiger Katalysatoren ist grundsätzlich in allen industriellen Prozessen zur Herstellung von Polyethylen möglich.

Bisherige Untersuchungen über die Kinetik von Metallocenkatalysatorsystemen beschränken sich jedoch zumeist auf die Suspensionspolymerisation im niederen Druck- und Temperaturbereich. Dies liegt zum Teil darin begründet, zunächst hinreichend thermostabile Systeme für die Verwendung im erhöhten Temperaturbereich zu finden. Da mit Erhöhung der Temperatur die Deaktivierung von Metallocenkatalysatoren zunehmend schneller erfolgt, sind kinetische Daten zur Polymerisation nur schwer zu bestimmen.

Forschungsarbeiten unter erhöhtem Druck bedürfen eines erhöhten apparativen Aufwands. Deshalb beschränken sich die meisten Versuche zur Untersuchung der Kinetik metallocenhaltiger Katalysatorsysteme auf den Einsatz üblicher Laboratoriumsautoklaven aus Glas. Diese gewährleisten zwar eine optimale Kontrolle der Reaktion, sind jedoch hinsichtlich des Reaktionsdrucks auf maximal 0,5 MPa limitiert.

Untersuchungen zur Kinetik metallocenkatalysierter Ethenpolymerisationen unter typischen Laborbedingungen sind problematisch, da die Reaktion nur während der ersten Insertionsschritte homogen verläuft. Mit zunehmender Polymerkonzentration und steigendem Molekulargewicht fällt Polyethylen aus, so daß polymerisationsaktive Zentren in die Polymermatrix eingebettet werden und die Reaktion somit diffusionskontrolliert ist [24, 33, 48, 49, 50, 51]. Erst bei Temperaturen über 90 °C ist eine homogene Reaktionsführung möglich, so daß Diffusionseffekte ausgeschlossen werden können [52, 53]. In diesem Temperaturbereich wurden bis dato nur wenige kinetische Untersuchungen unternommen [54, 55, 56].

Technische Lösungspolymerisationen werden in einem Druckbereich von 0,7 bis 20 MPa und bei Temperaturen über 100 °C durchgeführt. Die Übertragung dieser Bedingungen auf Laborversuche bringt unter anderem den Vorteil mit sich, daß -

bei geeigneter Reaktionsführung - Diffusionseffekte ausgeschlossen werden können. Experimente bei diesen Bedingungen sind also besonders gut geeignet, um kinetische Studien durchzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher anhand kinetischer Messungen im erhöhten Temperatur- und Druckbereich Informationen zur Thermostabilität verschiedener Metallocenkatalysatoren und verschiedener Aktivierungsmethoden gewonnen werden. Ein Augenmerk gilt dabei dem Einfluß der Ligandensysteme auf den Verlauf der Deaktivierung bei unterschiedlichen Temperaturen. Ein weiterer Gesichtspunkt soll der Einfluß des Cokatalysators auf die Deaktivierung sein.

Anhand der ermittelten Meßdaten soll ein kinetisches Modell zur Deaktivierung der verschiedenen Katalysatoren entwickelt werden. Hierzu sollen die Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung sowie die Aktivierungsenergie der Deaktivierungsreaktion ermittelt werden.

3 Theoretische Grundlagen

Metallocene bilden die jüngste Generation von Katalysatoren zur Polymerisation von Ethen. Es soll zunächst kurz auf die wichtigsten Schritte der Synthese von Metallocenen eingegangen werden, um dann verschiedene Wege zur Darstellung der polymerisationsaktiven Spezies aufzuzeigen und abschließend auf den Polymerisationsmechanismus einzugehen.

3.1 Synthese von Metallocenen

Metallocene bestehen normalerweise aus zwei Cyclopentadienylingen, die verschiedene Arten von Substituenten tragen können, und einem Übergangsmetall als Zentralatom. Der Cyclopentadienyling kann allerdings auch Teil eines polycyclischen Systems, wie zum Beispiel Inden oder Fluoren, sein. Vorstufe der in der Polymerisation eingesetzten Metallocenkatalysatoren sind zumeist Metallocenhalogenide, deren Halogenatome sehr reaktiv gegenüber jeglicher Art von Substitutionsreaktionen sind. Aufgrund dessen muß die Darstellung des gesamten Ligandensystems vor dem Einbau des Zentralmetalls erfolgt sein.

3.1.1 Darstellung der Ligandensysteme

Im folgenden Abschnitt sollen anhand einiger Beispiele mögliche Wege zur Darstellung von Ligandensystemen vorgestellt werden.

Die gebräuchlichste Methode, um mono- oder disubstituierte Liganden zu erhalten, ist die Alkylierung bzw. Alkenylierung eines Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Metallsalzes (Abbildung 3.1).

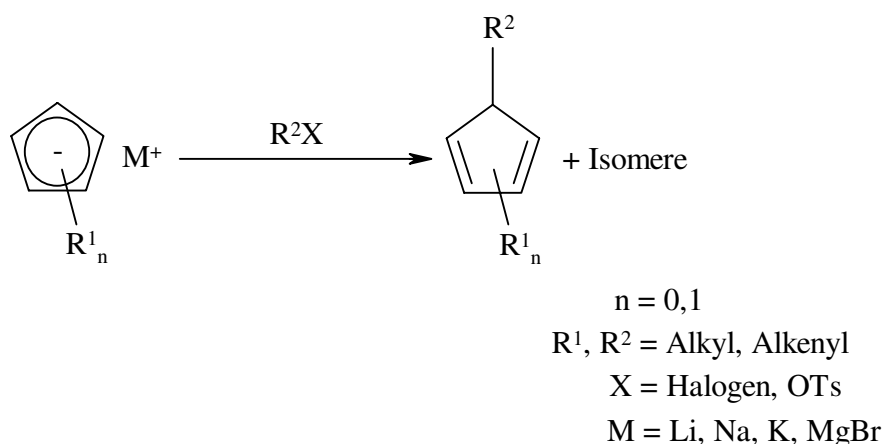


Abbildung 3.1: Darstellung alkyl-substituierter Cyclopentadienylliganden.

Nach Deprotonierung des Cyclopentadiens mittels starker Basen, beispielsweise NaH, KH oder BuLi, wird das erhaltene Cyclopentadienyl-Anion mit einem Alkyl- bzw. Alkenylhalogenid oder -tosylat umgesetzt. Alternativ kann auch die entsprechende *Grignard*-Verbindung umgesetzt werden. Es ist zu beachten, daß bei der Darstellung von disubstituierten Liganden mehrere Isomere auftreten, die gegebenenfalls voneinander getrennt werden müssen [57].

Verbrückte Ligandensysteme können auf ähnliche Weise hergestellt werden. Abbildung 3.2 zeigt die Darstellung eines silylenverbrückten Indenylligandensystems. Die Einführung der Brücke erfolgt dabei in einem Reaktionsschritt durch Substitution der beiden Chloratome des Silans $\text{R}_2^2\text{SiCl}_2$ gegen die Indenyl-Anionen. Die Reste R^2 sind in der Regel Methyl- oder Phenyl-Gruppen [42, 43].

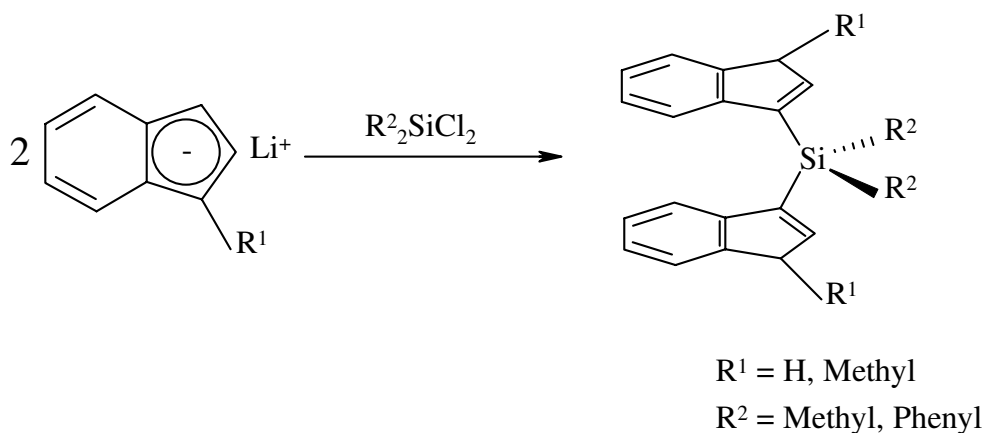


Abbildung 3.2: Darstellung eines silylenverbrückten Indenylligandensystems.

Mehrfachsubstituierte Cp-Liganden lassen sich beispielsweise auch durch intramolekulare Pinakol-Kupplungsreaktionen darstellen. Abbildung 3.3 zeigt die Synthese von 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien aus 1,2,4,5-Tetra-phenylpentan-1,5-dion [57].

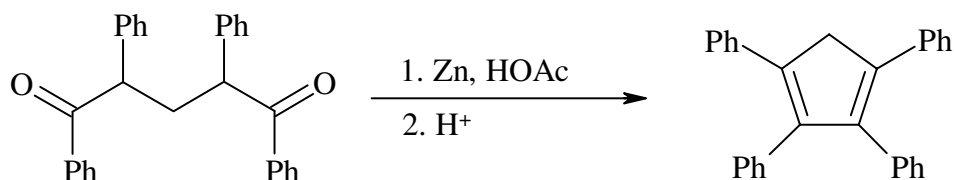


Abbildung 3.3: 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien durch intramolekulare Pinakolkupplung.

Abschließend soll noch eine Methode zur Synthese mehrfachsubstituierter Indenylliganden durch *Friedel-Crafts*-Acylierung vorgestellt werden. Ausgangsverbindungen sind dabei Methylbenzole und Carbonsäurechloride, die in Gegenwart von AlCl_3 zunächst zu den entsprechenden Methylindanonen reagieren. Reduktion mit LiAlH_4 und Hydrolyse führt anschließend zu den Indanolen, um nach deren Dehydratisierung die gewünschten Indene zu erhalten. Abbildung 3.4 zeigt die Darstellung von 1,4,7-Trimethylinden aus *p*-Xylol und Crotonsäurechlorid [58].

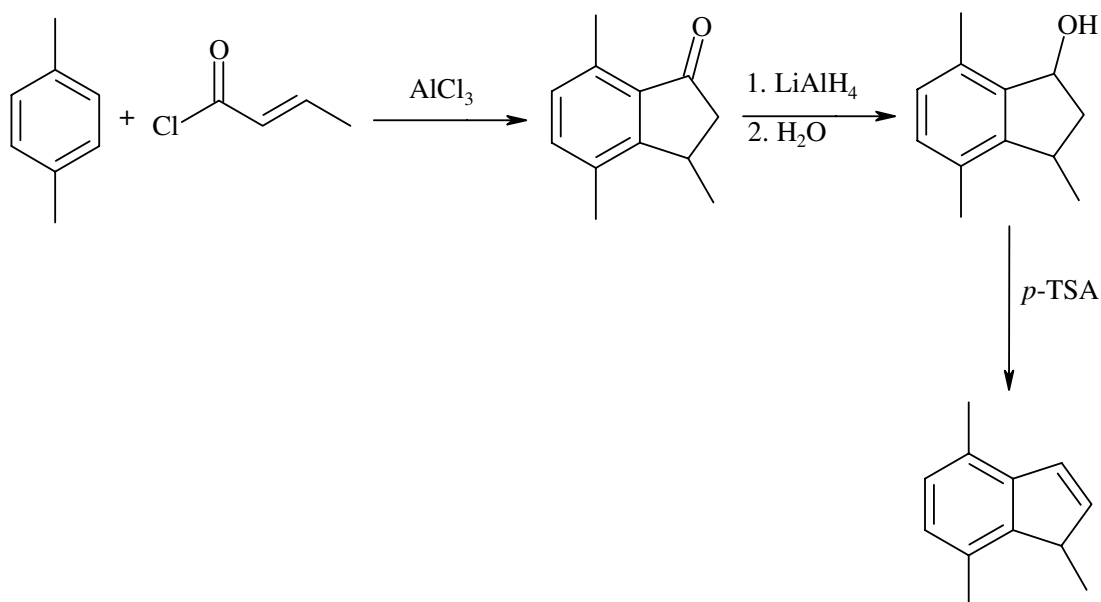


Abbildung 3.4: Synthese von 1,4,7-Trimethylingen.

3.1.2 Metallierungsreaktion

Nach vollständiger Synthese der Ligandensysteme muß abschließend das Zentralmetall eingebracht werden. Erster Schritt der Metallierungsreaktion ist die Deprotonierung der Cyclopentadienyl-Verbindung mit Hilfe starker Basen. Das entstandene Anion wird dann mit einem Metalltetrahalogenid umgesetzt. Für die Synthese von Zirkonocenen hat sich der Einsatz des THF-Addukts des Zirkoniumtetrachlorids ($\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$) bewährt, da dieses im Vergleich zu ZrCl_4 besser löslich und reaktiver ist (Abbildung 3.5) [59].

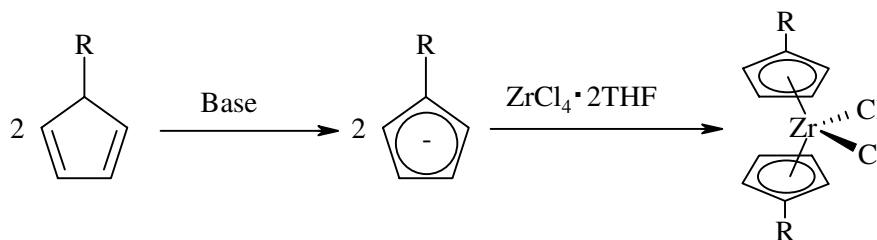


Abbildung 3.5: Synthese eines Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorids.

3.2 Darstellung der aktiven Spezies

Metallocendihalogenide sind nicht polymerisationsaktiv. Erst die Reaktion mit Cokatalysatoren oder Aktivatoren führt zu polymerisationsaktiven Verbindungen. *Shilov* und *Dyachkovskii* formulierten einen kationischen Komplex des Typs $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^{\oplus}$ als polymerisationsaktive Spezies [60, 61]. Dieser Vorschlag wurde in vielen Untersuchungen bestätigt [62, 63]. Zur Herstellung dieser kationischen Metallocenspezies sind verschiedene Verfahren, die im folgenden vorgestellt werden sollen, bekannt.

3.2.1 Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO)

Hochaktive Metallocenkatalysatorsysteme lassen sich durch Reaktion von Metallocendihalogeniden mit dem Cokatalysator MAO erhalten. MAO, das partielle Hydrolyseprodukt von Trimethylaluminium (TMA), ist keine Reinsubstanz, sondern ein Gemisch verschiedener Oligomere unterschiedlicher Kettenlänge und einem Anteil von TMA [64, 65]. Neben den in Abbildung 3.6 gezeigten Strukturen, sind auch dreidimensionale Käfigstrukturen des MAOs bekannt [66, 67].

MAO steht mit seinen Disproportionierungsprodukten Al_2O_3 und TMA im Gleichgewicht. In einer toluolischen MAO-Lösung liegt daher eine Menge von bis zu 30 % des Aluminiums in Form von freiem oder leicht assoziiertem TMA vor und selbst nach Trocknung i. Vak. werden noch Restgehalte von 3 bis 4 % TMA in MAO-Proben gefunden [68].

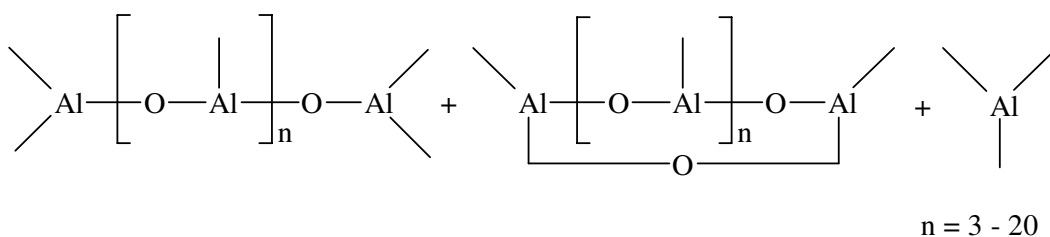


Abbildung 3.6: Zusammensetzung von MAO.

Für die Darstellung der polymerisationsaktiven Spezies wurde der folgende Mechanismus aufgestellt: Das im MAO vorhandene TMA reagiert mit dem Metallocendi-halogenid unter Austausch der Halogenliganden gegen Methyl-liganden, so daß bei geeignetem Überschuß des Cokatalysators Metallocendialkyle entstehen [69]. Extrem lewis-acide Zentren im MAO führen dann durch die Abstraktion eines Methyl-liganden zur Bildung eines kationischen Metallocenkomplexes, der als die polymerisationsaktive Spezies angesehen wird (Abbildung 3.7). Bei Metallocenen der IV. Nebengruppe wird ein d^0 -14-Elektronenkation angenommen, das durch schwache Ionenpaarwechselwirkungen mit einem MAO-Anion stabilisiert wird [70]. Die aktive Spezies ist also elektronisch ungesättigt, stark lewis-sauer und hochreaktiv - auch gegenüber Lewisbasen. Reaktionen mit Lewisbasen führen daher zu einer Deaktivierung des Katalysators.

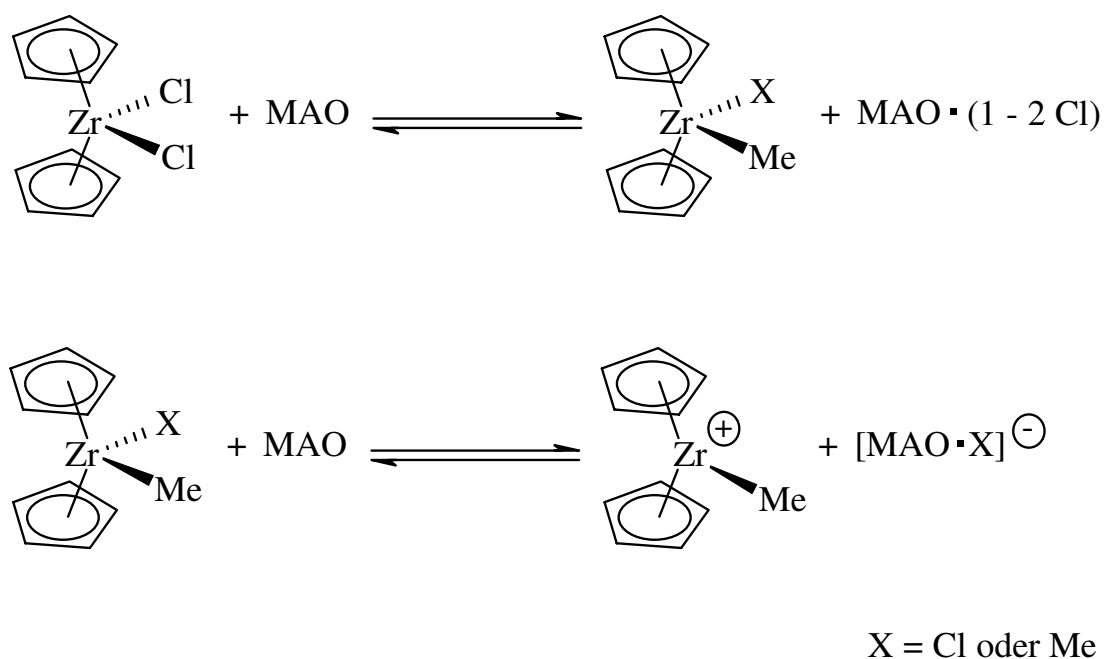


Abbildung 3.7: Aktivierung eines Zirkonocens mit MAO.

Entscheidend für die Polymerisationsaktivität ist dabei wie stark das Gegenion an das Kation koordiniert, weil dadurch die Zugänglichkeit des Monomers beeinflusst wird. Als aktive Spezies wird daher ein vollständig getrenntes Ionenpaar angenommen.

Um mit MAO aktivierten Systemen maximale Aktivitäten erreichen zu können, ist es erforderlich hohe $[Al]/[Zr]$ Verhältnisse zu wählen. Typische Werte liegen im Bereich von 1000 bis 10000. Dies ist zum einen notwendig, um Verunreinigungen im Reaktionssystem durch MAO abfangen zu können (*Scavenger-Effekt*). Zum anderen wird das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen der Katalysatorvorstufe und der katalytisch aktiven Form angenommen. Hohe Überschüsse von MAO verlagern die Lage des Gleichgewichts mehr zur Seite der aktiven Spezies [71, 72].

3.2.2 Basenfreie kationische Metallocenkomplexe

Das Interesse zur Entwicklung MAO-freier Katalysatorsysteme stützt sich auf den Umstand, daß der Bedarf großer Überschüsse des kostspieligen Cokatalysators MAO einer breiten industriellen Nutzung dieser Katalysatoren im Wege steht. Basierend auf der Hypothese, daß eine möglichst geringe Koordinationsfähigkeit des Anions entscheidend für die Polymerisationsaktivität solcher Systeme ist, wurden nicht-koordinierende Anionen entwickelt [65]. Der Einsatz perfluorierter Tetraphenylborate ermöglichte die Darstellung hochaktiver, MAO-freier Katalysatorsysteme [73, 74, 75].

Ausgehend von Metallocendialkylen kann die Darstellung der kationischen Komplexe auf zwei Wegen erreicht werden. Zum einen lassen sich Metallocenkationen durch Protolyse mit *N,N*-Dialkylaniliniumsalzen oder Ammoniumsalzen des Typs $[HNR'_3]^+[BAr_4]^-$ darstellen (Abbildung 3.8).

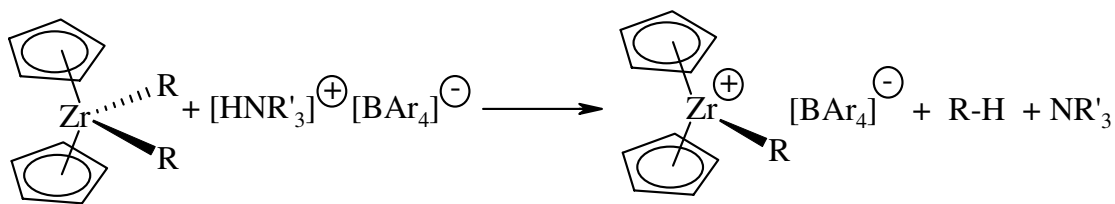


Abbildung 3.8: Aktivierung durch Protolysereaktion.

Zum anderen läßt sich die kationische, polymersationsaktive Spezies durch Abstraktion eines Alkylliganden erzeugen. Dazu haben sich Verbindungen des Typs

$[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BAr}_4]^-$ als geeignet erwiesen (Abbildung 3.9). Sowohl für die Protolyse-reagenzien als auch für die alkylabstrahierenden Verbindungen hat sich der Begriff Aktivator eingebürgert [76, 77, 78, 79, 83].

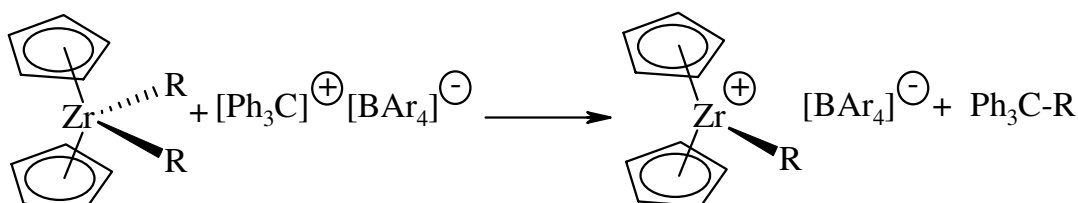


Abbildung 3.9: Erzeugung eines Metallocenkations durch Alkylabstraktion.

3.2.3 *in-situ*-Aktivierung

Die kationischen, MAO-freien Katalysatoren weisen zwar sehr hohe Polymerisationsaktivitäten auf, die teilweise diejenigen vergleichbarer Metallocendichlorid / MAO Systeme noch übertreffen, allerdings ist ihre Lebensdauer aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen nur gering. Setzt man rein binäre Systeme aus den Metallocendialkylen und einem Kationisierungsreagenz ein, muß eine bestimmte Grenzkonzentration der Metallocenkomponente vorhanden sein, um eine Polymerisation zu beobachten [80]. Unterhalb dieser Konzentration wird das Katalysatorsystem vollständig deaktiviert. Die Zugabe von Aluminiumalkylen führt zum einen zu einer Absenkung der benötigten Katalysatorkonzentration und zum anderen zu einem Anstieg der Produktivität [81, 82].

Aufgrund dieser Beobachtungen und der Tatsache, daß die in den binären Systemen eingesetzten Metallocendialkyle äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luft sind, ist man dazu übergegangen die polymerisationsaktiven Systeme *in-situ* herzustellen. Dabei wird zunächst die Lösung eines Metallocendihalogenids mit Aluminiumalkylen versetzt und anschließend mit dem Aktivator umgesetzt [31, 83, 84]. Aufgrund der beteiligten Reagenzien - Metallocendihalogenid, Aluminiumalkyl und Aktivator - werden solche Systeme als *ternäre* Katalysatorsysteme bezeichnet [81].

Die der Aktivierung vorgeschaltete Zugabe des Aluminiumalkyls dient in erster Linie der Alkylierung des Metallocendihalogenids. Weiterhin sollen die Aluminiumalkyle schnelle Deaktivierungsreaktionen der aktiven Spezies durch Stabilisierung der kationischen Metallocenkomplexe verhindern [85]. Dieser Effekt beruht vermutlich auf der Bildung von Addukten mit den Kationen [86]. Ferner kann das Aluminiumalkyl auch als sogenannter *Scavenger* fungieren und Verunreinigungen, die ansonsten zu Nebenreaktionen mit der aktiven Spezies führen können, aus dem System abfangen [87, 88].

Da *ternäre* Katalysatorsysteme sehr komplex sind, konnten bisher nicht alle Zwischenstufen, die zur aktiven Spezies führen, identifiziert werden. Als erster Reaktionsschritt ist jedoch die Monoalkylierung der Metallocendihalogenide belegt [89, 90]. Dem soll sich die Dialkylierung anschließen, was bisher allerdings noch nicht nachgewiesen werden konnte [91, 92]. Metallocenalkyle gehen leicht Eliminierungsreaktionen ein, die zu Metallocenhydriden führen. Dies gilt insbesondere für solche, die Isobutyl liganden tragen [93]. Weiterhin können auch verbrückte Strukturen mit Aluminiumalkylen gefunden werden [94, 95]. Aus den Produkten der Alkylierung werden anschließend durch Protolyse die polymerisationsaktiven Metallocenkationen gebildet.

3.2.4 Wechselwirkungen der aktiven Spezies mit Lewis-Basen

Entscheidend für die Polymerisationsaktivität der kationischen Metallocenspezies ist die Zugänglichkeit des aktiven Zentrums für das Monomer. Dies ist nur dann gewährleistet, wenn die freie Koordinationsstelle des Zentralmetalls nicht durch andere koordinierende Verbindungen besetzt ist.

Bochmann und *Horton* zeigten, daß neben dem Monomer auch das Lösemittel (L) an das kationische d^0 -Metallzentrum koordinieren kann [77, 96]. Das in der Protolysereaktion entstehende Amin (NR'_3) kann ebenfalls, so wie das Gegenion, um die freie Koordinationsstelle konkurrieren (Abbildung 3.10) [97]. Die Lage des chemischen Gleichgewichts ist also nicht alleine von der Art des Gegenions abhängig, sondern kann auch direkt durch die Auswahl des Lösemittels beeinflusst werden.

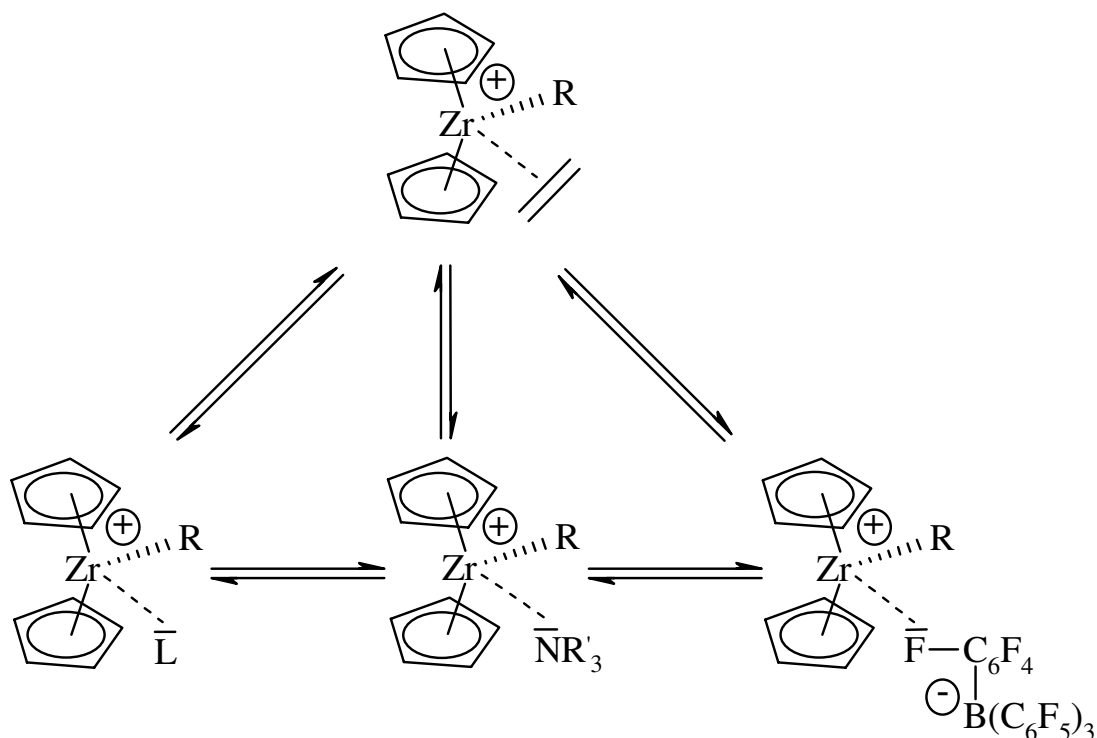


Abbildung 3.10: Adduktgleichgewicht des solvatisierten Kations.

Der Einsatz polarerer Lösungsmittel führt zu einer stärkeren Dissoziation des Kation / Anion-Paares [98]. Die stärkere Dissoziation bewirkt sowohl in MAO-haltigen als auch MAO-freien Katalysatorsystemen eine Steigerung der Polymerisationsaktivität [99, 100]. Der Einsatz von Lösemitteln hoher Polarität ist allerdings dadurch limitiert, daß auch die Lösungsmittelmoleküle Addukte mit dem Kation bilden. So führt die Verwendung polarer Lösungsmittel, die auch eine höhere Basizität aufweisen, zur Bildung stabiler Komplexe mit dem Metallocenkation. Diese sind nicht polymerisationsaktiv [101, 102].

Der Einsatz perfluorierter Boratanionen, die dem Ideal der *nichtkoordinierenden Anionen* schon sehr nahe kommen, trägt ebenfalls dem Gedanken Rechnung, das Ionenpaar möglichst dissoziiert vorliegen zu haben. Trotzdem konnten auch dort in einigen Fällen Wechselwirkungen des Anions mit dem Kation beobachtet werden. So fand Marks in den Komplexen $[Cp_2^*ThMe]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ und $[Cp_2^*ZrH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ sehr geringe Metall-Fluor Abstände, die auf eine schwache Koordination eines der perfluorierten Ringe schließen lassen [75, 103].

3.3 Mechanismus und Kinetik der Polymerisation

Trotz zahlreicher Untersuchungen zur Aufklärung der *Ziegler-Natta*-Katalyse konnten bis heute der Mechanismus und die Struktur der aktiven Spezies noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Allen Versuchen zur Beschreibung der Polymerisation ist jedoch gemeinsam, daß der Mechanismus des Kettenwachstums über eine Olefinkoordination am aktiven Zentrum des Katalysators und anschließender Insertion des Monomers in eine Metall-Kohlenstoffbindung verläuft. Die Schwierigkeiten der Aufklärung des Mechanismus erklären sich aus der komplexen Zeitabhängigkeit der Katalysereaktion und aus der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. An einem aktiven Zentrum finden pro Sekunde bis zu 10000 Insertionsschritte von Monomeren in die Polymerkette statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt demnach im Bereich enzymatischer Reaktionen [65, 104]. Die eigentliche Insertionsreaktion des Ethens findet innerhalb von Femtosekunden (10^{-15} s) statt [105].

Bereits Ende der 50'er Jahre schlug *Breslow* einen Mechanismus für die Kettenaufbaureaktion bei homogenen Metallocenkatalysatorsystemen vor (Abbildung 3.11) [22].

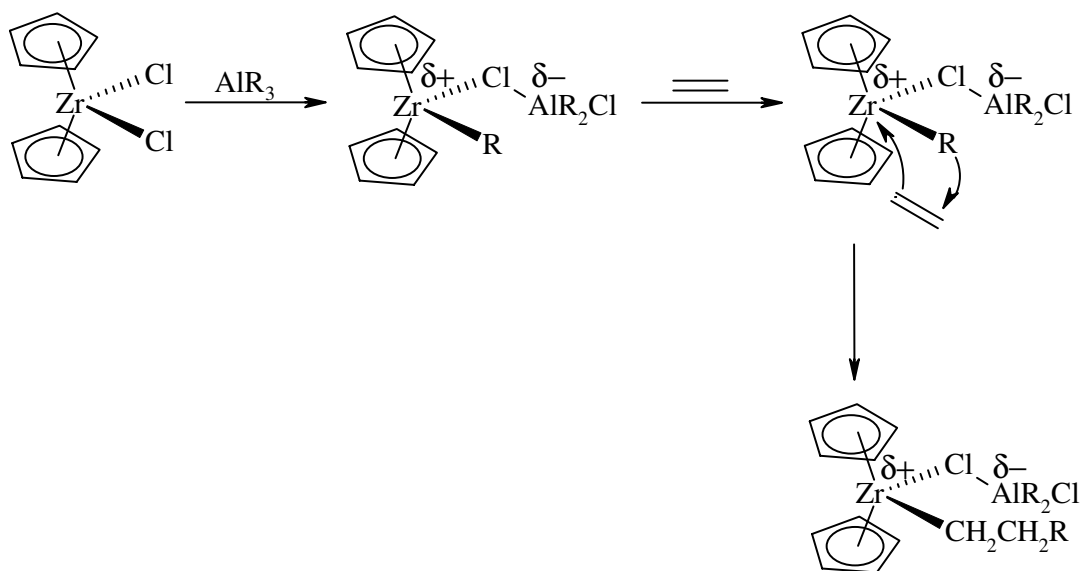


Abbildung 3.11: Kettenaufbaureaktion nach *Breslow*.

Dem Aluminiumalkyl fallen bei diesem Mechanismus zwei Funktionen zu. Zunächst alkyliert es das Metallocendihalogenid; anschließend erzeugt es durch Komplexierung

eine positive Teilladung am metallischen Zentrum. Der erste Reaktionsschritt der Insertion ist dann eine π -Komplexierung des Olefins an das Zentralmetall. In einem nächsten Schritt wird das Ethen in die Metall-Alkylbindung insertiert.

In den 1960'er Jahren entwickelten *Cossée* und *Arlman* ursprünglich für die heterogene *Ziegler-Natta*-Katalyse einen Mechanismus ähnlich dem von *Breslow* vorgeschlagenen. Dieser Direktinsertions-Mechanismus bildet aber gleichfalls die Grundlage zum Verständnis homogener Polymerisationssysteme. In Abbildung 3.12 wird verdeutlicht, wie das Monomer in die bestehende Polymerkette insertiert [106, 107, 108, 109].

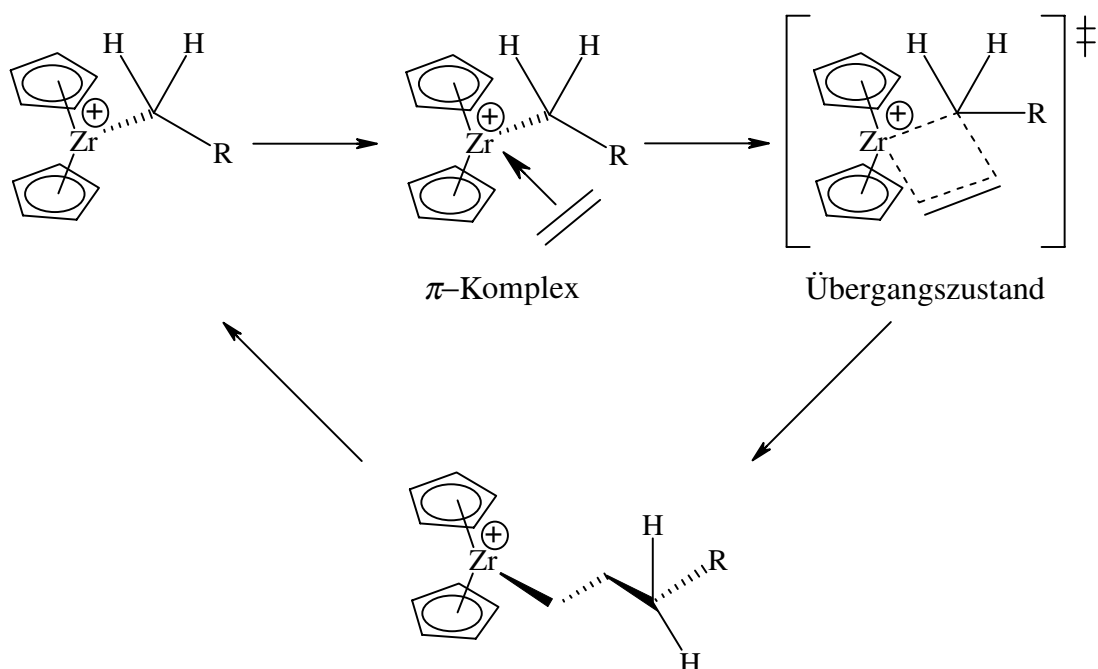


Abbildung 3.12: Direktinsertions-Mechanismus von *Cossée* und *Arlman*.

Im Gegensatz zum Mechanismus von *Breslow* hat das Aluminiumalkyl bei *Cossée* und *Arlman* nur die Funktion die aktive Katalysatorspezies durch Alkylierung und nachfolgende Reduktion des Zentralmetalls zu bilden; an der eigentlichen Polymerisationsreaktion nimmt es jedoch nicht mehr teil. Das Monomer lagert sich im ersten Schritt der Reaktion über eine π -Bindung an das Metallzentrum an. Das Wachsen der Polymerkette erfolgt dann durch

eine 1,2-Insertion des Monomers mit anschließender Wanderung der Kette an ihre ursprüngliche Koordinationsstelle (Abbildung 3.12) [106, 108]. Neben dem regioselektiven Einbau des Monomers erklärt das Modell auch den Kettenabbruch durch Übertragung eines β -ständigen Wasserstoffatoms auf das Zentralmetall oder auf das koordinierte Olefin (Abbildung 3.13).

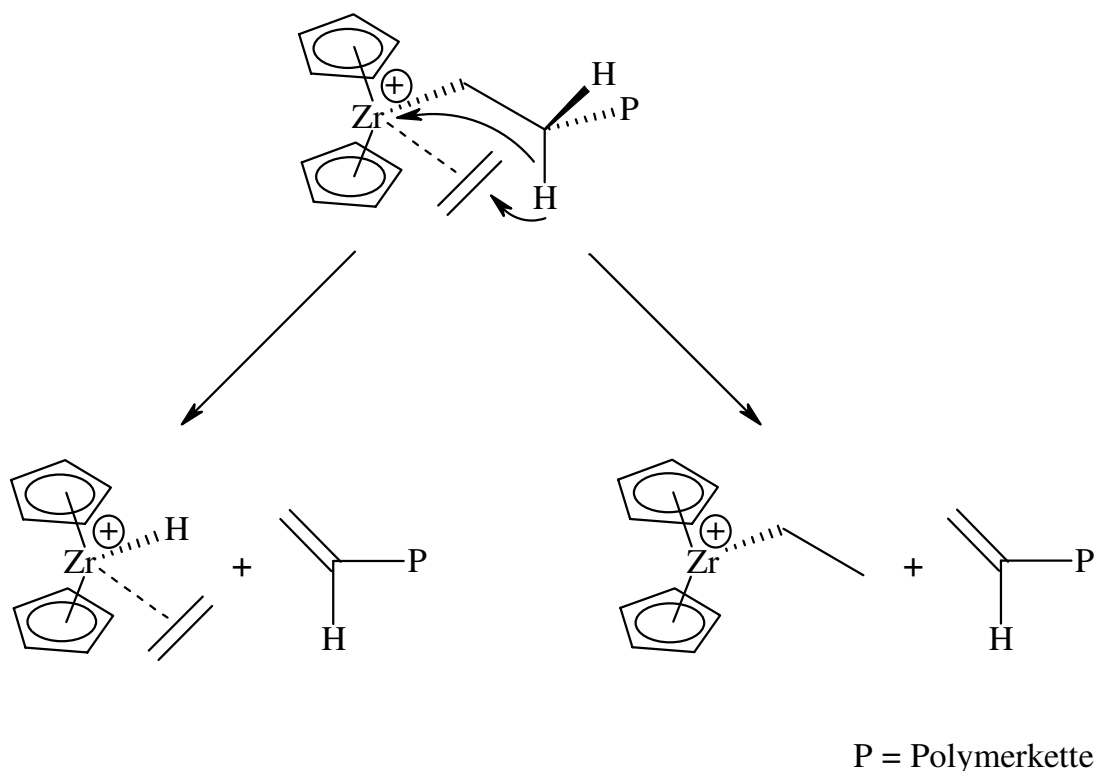


Abbildung 3.13: Kettenabbruch durch β -H-Übertragung nach *Cossée* und *Arlman*.

Um die Stereoselektivität bei der Polymerisation chiraler Monomere zu erklären, für die der Mechanismus von *Cossée* und *Arlman* ungeeignet ist, stellten *Green* und *Rooney* 1978 einen neuen Mechanismus für die Olefinpolymerisation mit *Ziegler-Natta*-Katalysatoren vor [110, 111]. Dieser eng an die Olefinmetathese angelehnte Mechanismus postuliert im ersten Schritt der Insertion eine oxidative 1,2-Wasserstoffverschiebung vom α -Kohlenstoff der Polymerkette auf das Zentralmetall (Abbildung 3.14). Resultat dieser Reaktion ist die Generierung eines Metall-Alkylidenhydrids, an das ein Olefin koordiniert. Der nächste Schritt ist die Aus-

bildung eines Metallacyclobutans. Die Polymerwachstumssequenz wird durch eine anschließende reduktive Eliminierung abgeschlossen.

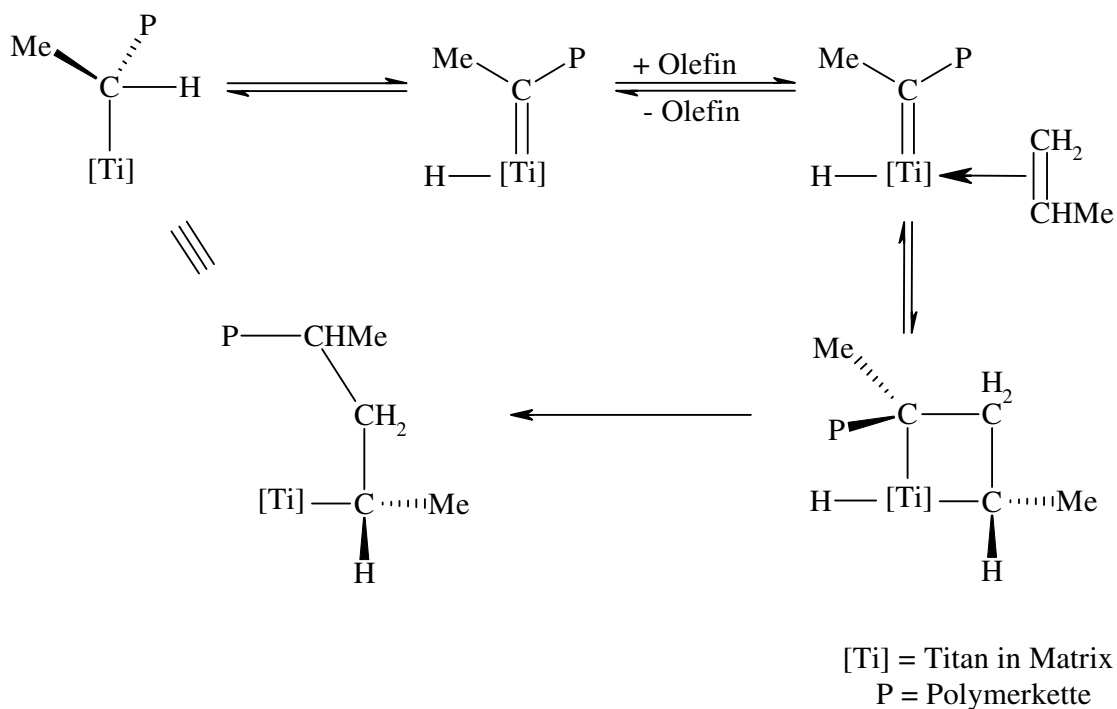


Abbildung 3.14: *Green-Rooney-Mechanismus*.

Wechselwirkungen von Wasserstoffatomen aus der Polymerkette mit dem Zentralmetall kommen bei der Formulierung von Polymerisationsmechanismen eine besondere Bedeutung zu, da sie stabilisierend auf Grund- und Übergangszustände wirken. Zur Beschreibung dieser Art der Wechselwirkungen hat sich der Begriff „agostisch“ (griech.: „an sich selbst festhaltend“) eingebürgert. Agostische Wechselwirkungen müssen als Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen verstanden werden. Ein Wasserstoffatom aus einer Alkylgruppe der Polymerkette wirkt dabei als Elektronendonator für das kationische Zentralmetall, das den Elektronenakzeptor bildet. Die Stabilisierung des Grundzustands der polymerisationsaktiven Metallocenspezies durch β -agostische Wechselwirkungen wurde durch Berechnungen und Messungen bewiesen [112, 113, 114, 115, 116]. Abbildung 3.15 zeigt die Wechselwirkungen eines α - bzw. β -Wasserstoffatoms mit dem Zentralmetall.

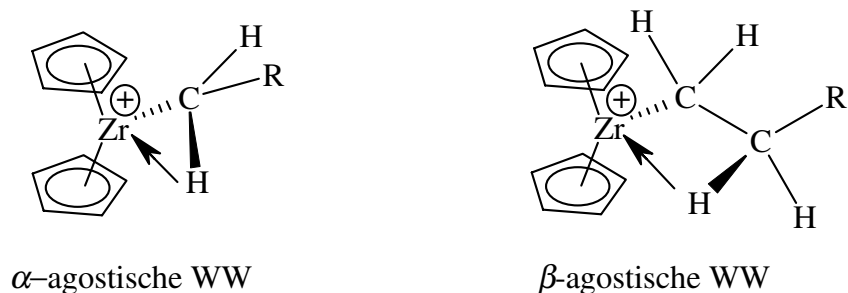


Abbildung 3.15: Agostische Wechselwirkungen.

Durch Berechnungen hat sich gezeigt, daß der Übergangszustand in den Mechanismen von *Cossée* und *Arlman* oder *Green* und *Rooney* durch α -agostische Wechselwirkungen stabilisiert werden sollte [114, 117, 118]. Dieses führt zu einer Reduktion der Aktivierungsenergie der Insertionsreaktion. Im Jahre 1983 veränderte *Brookhart* den *Green-Rooney*-Mechanismus dahingehend, daß er das Auftreten solcher α -agostischen Wechselwirkungen im Übergangszustand berücksichtigt (modifizierter *Green-Rooney*-Mechanismus) [112]. Die agostische Wechselwirkung bewirkt eine Stabilisierung des Übergangszustands. Sie bleibt auch während und nach der Insertion des Monomers erhalten, so daß im Produkt eine γ -agostische Wechselwirkung beobachtet werden kann (Abbildung 3.16) [112].

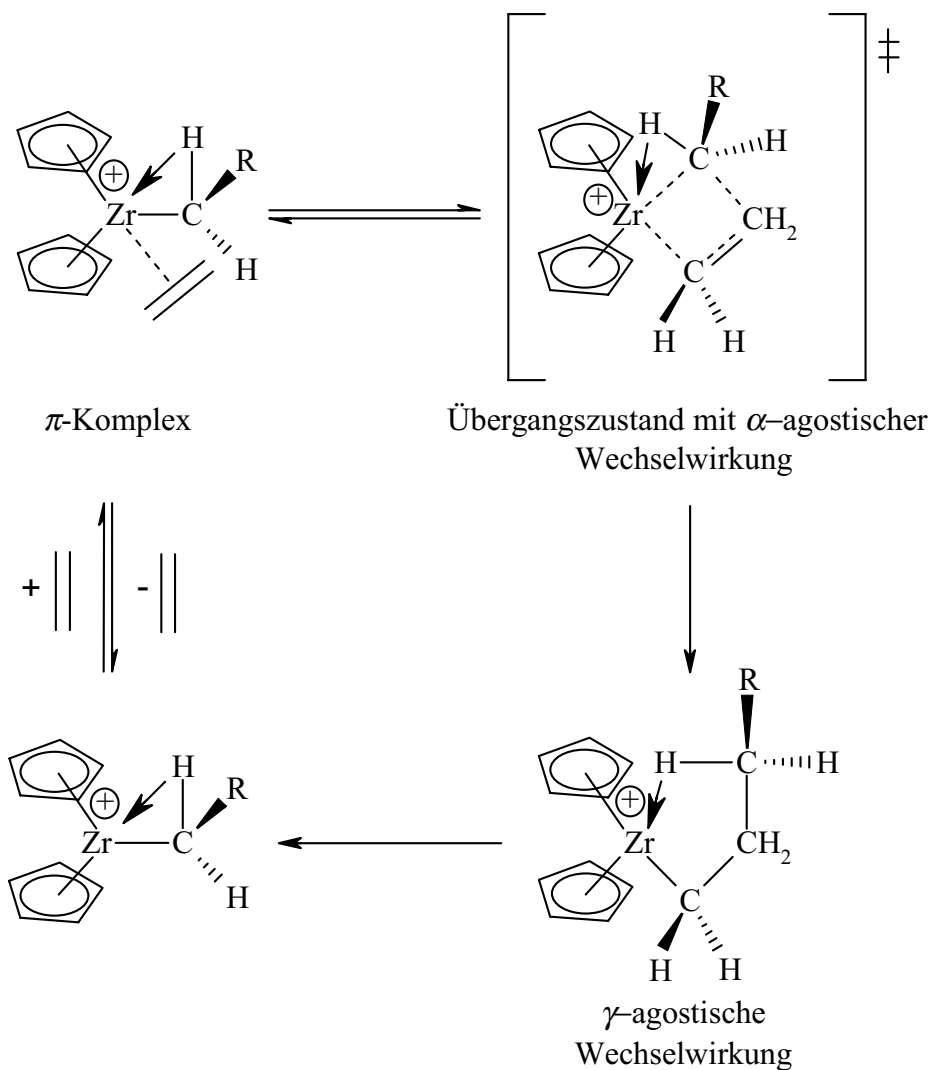


Abbildung 3.16: Modifizierter *Green-Rooney*-Mechanismus nach *Brookhart*.

Messungen des kinetischen Isotopeneffekts und Berechnungen mit *ab-initio*-Methoden haben gezeigt, daß beide Mechanismen - mit und ohne den Einfluß agostischer Wechselwirkungen - möglich sind [114, 119, 120]. Es läßt also darauf schließen, daß beide Mechanismen parallel vorliegen können [114, 117, 121].

Obwohl die vorgenannten Mechanismen breite Anerkennung finden und viel zum Verständnis der Polymerisation mit *Ziegler-Natta*- oder auch Metallocenkatalysatoren beitragen, können sie nicht alle Beobachtungen, die während einer Polymerisation festzustellen sind, erklären. Die offensichtlichste Diskrepanz zwischen diesen Mechanismen und den tatsächlichen Beobachtungen liegt in der Reaktionsordnung des Monomers. In der Praxis liegen Reaktionsordnungen bezogen auf das Monomer zwischen Eins und Zwei vor, die Mechanismen von *Cossée* und *Arlman* oder *Green* und *Rooney* sehen jedoch nur Reaktionsordnungen von Eins vor. Dieser entscheidende, aber auch weitere Gründe veranlassten *Ystenes* 1991 ein neues Modell für die Insertionsreaktion aufzustellen. Dieser Mechanismus postuliert einen Übergangszustand in dem zwei Monomereinheiten beteiligt sind (Abbildung 3.17) [122, 123].

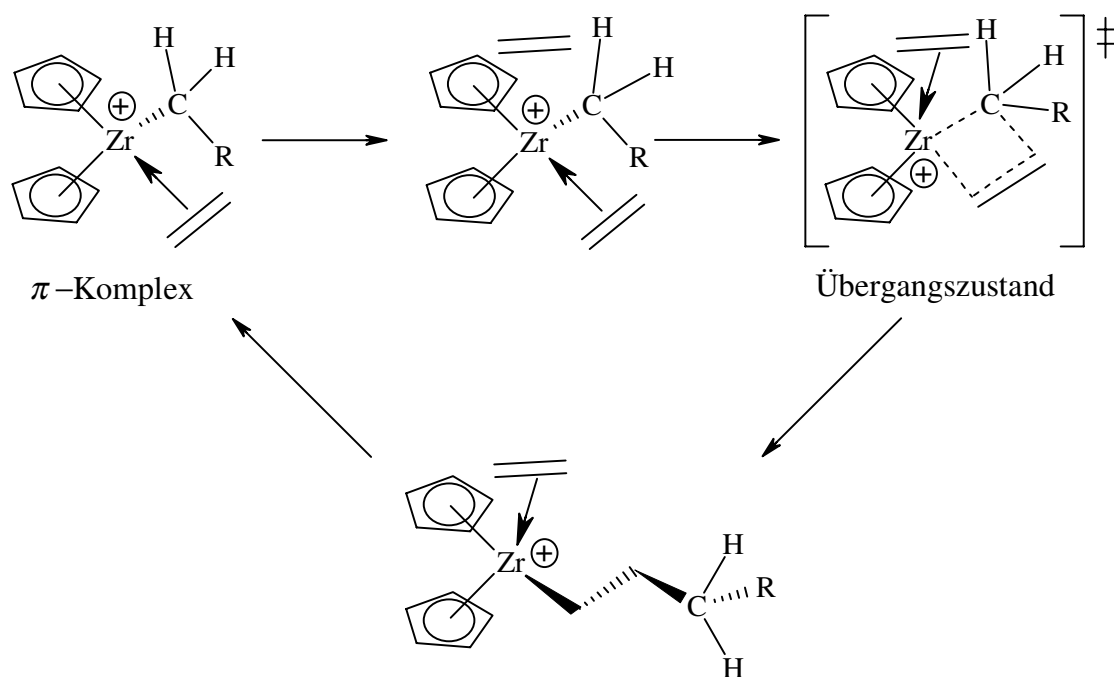
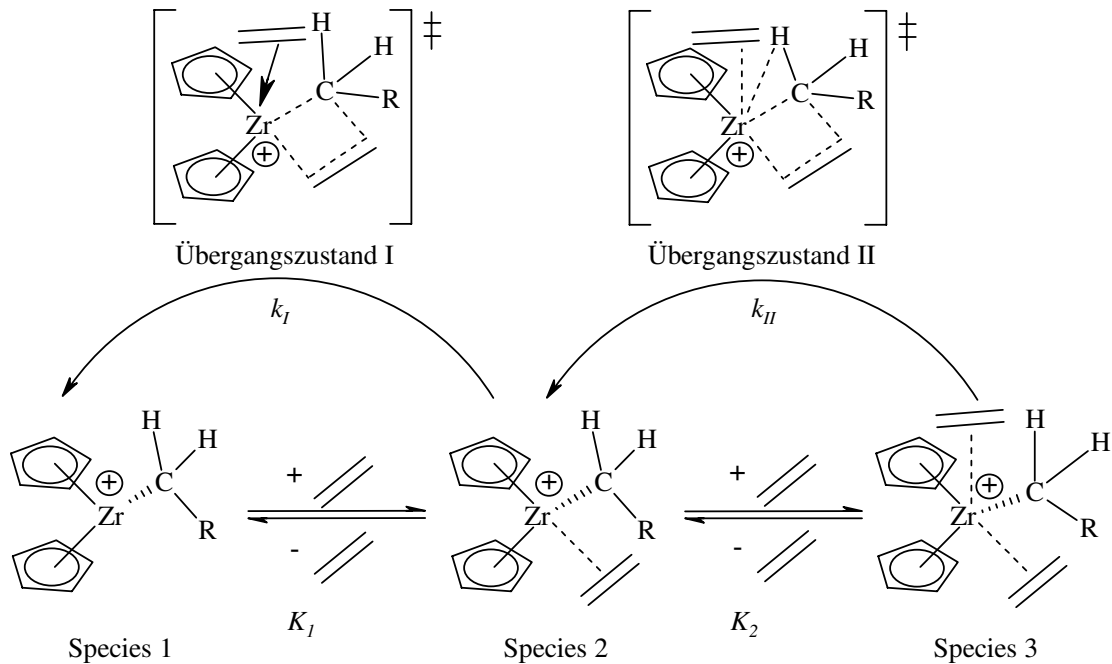


Abbildung 3.17: Mechanismus der Monomerinsertion nach *Ystenes*.

Ystenes formulierte diesen sogenannten *Trigger*-Mechanismus für die heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatorsysteme. Er lässt sich aber auch, wie in Abbildung 3.17 gezeigt, auf homogene Systeme übertragen. Grundgedanke dieses Mechanismus ist,

daß die Insertion eines Monomers nicht oder nur sehr langsam erfolgt, wenn kein zweites Monomer anwesend ist. Das zweite Molekül „triggert“ quasi die Insertion des ersten. Das katalytisch aktive Zentrum ist durch den sofortigen Eintritt eines zweiten Monomers vor jeder Insertion abgeschirmt. Der Übergangszustand wird als Komplex, in dem die zwei Monomere und das Zentralmetall miteinander in Wechselwirkung stehen, beschrieben. *Ystenes* nimmt an, daß immer das zuerst komplexierte Monomer in die Polymerkette insertiert wird. Da für die Insertion stets ein zweites Monomer benötigt wird und sich in unmittelbarer Nähe des aktiven Zentrums befinden muß, können viele Monomereinheiten in kurzer Zeit in die Kette eingebaut werden. Die Anwesenheit eines zweiten Monomers im Übergangszustand kann auch die in der Praxis vorliegenden Reaktionsordnungen größer Eins bezogen auf das Monomer erklären. Auch die Stereochemie des gebildeten Polymers läßt sich mit Hilfe des *Trigger*-Mechanismus erklären. Der Einfluß des komplexierten Monomers bestimmt die Ausrichtung des eintretenden Monomers, so daß die Stereochemie der Insertion festgelegt wird, sobald das eingetretene Monomer komplexiert wird [124]. Der sogenannte *pull-in*-Mechanismus von *Brintzinger* wurde anhand quantenmechanischer Berechnungen Ende der 90’er Jahre formuliert [125]. Die Insertion des Monomers kann bei diesem Mechanismus auf zwei unterschiedlichen Wegen mit den Geschwindigkeitskoeffizienten k_I und k_{II} erfolgen. Dem Mechanismus liegt das Vorhandensein dreier unterschiedlicher, aktiver Metallocenkationen, die untereinander im Gleichgewicht stehen, zu Grunde. Diese unterscheiden sich in der Anzahl der Monomere in ihrer Koordinationssphäre (Abbildung 3.18). Erfolgt die Insertionsreaktion über Spezies 2 ergibt sich der Wert Eins für die Reaktionsordnung bezogen auf das Monomer. Erfolgt die Insertion über die Spezies 3 ergibt sich eine Reaktion zweiter Ordnung. Finden die Insertionsreaktionen parallel und auf beiden möglichen Reaktionswegen statt, können auch experimentell gefundene, gebrochene Reaktionsordnungen zwischen Eins und Zwei erklärt werden.

Abbildung 3.18: *pull-in*-Mechanismus von *Brintzinger*.

Auf Basis dieses Modells formulierte *Brintzinger* ein Geschwindigkeitsgesetz zur Erklärung der gebrochenen Reaktionsordnungen (Gleichung 3.1).

$$v_p = \frac{[C^*] \cdot (k_I \cdot K_2 \cdot [M] + k_{II} \cdot [M]^2)}{K_1 \cdot K_2} \quad (3.1)$$

v_p	: Polymerisationsgeschwindigkeit	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
$[C^*]$: Konzentration polymerisationsaktiver Zentren	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[M]$: Monomerkonzentration	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
k_I, k_{II}	: Geschwindigkeitskoeff. bezogen auf den Übergangszustand I bzw. II	$[\text{L} \cdot \text{s}^{-1}]$
K_1, K_2	: Gleichgewichtskonstanten	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

Die Berechnungen *Brintzingers* ergaben, daß die Spezies 2 gegenüber der Spezies 1 begünstigt ist (K_1 ist groß). Die Insertionsreaktion läuft bevorzugt über den olefinstabilisierten Übergangszustand (**II**) ($k_I < k_{II}$). Außerdem wurde die Gleichgewichtskonstante K_2 zu etwa Eins bestimmt. K_1 ist also gegenüber K_2 viel größer ist.

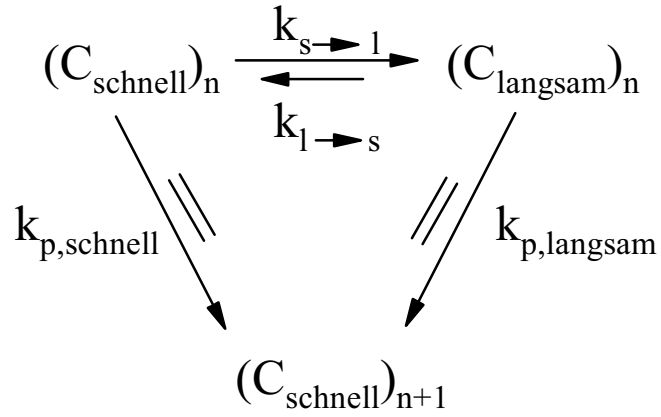
Hieraus ergibt sich für niedrige Monomerkonzentrationen eine Reaktionsordnung von Eins, mit Steigerung der Monomerkonzentration verschiebt sich die Reaktionsordnung in Richtung einer Reaktion zweiter Ordnung [125]. Diese Annahmen konnten durch kinetische Messungen der Propenpolymerisation bestätigt werden [126].

Ebenfalls Ende der 90'er Jahre entwickelte *Fait* einen Ansatz zur Beschreibung experimentell erhaltener Reaktionsordnungen zwischen Eins und Zwei beruhend auf der Formulierung eines kinetischen Modells [127]. Dessen Grundgedanke ist das Vorhandensein eines Katalysatorsystems, das im stationären Zustand ein einheitliches, aktives Zentrum besitzt, dieses jedoch in zwei energetisch verschiedenen Niveaus vorliegen kann. Wobei Zentren niedrigerer Energie das Monomer langsamer insertieren, die höherer Energie schneller. Die polymerisationsaktiven Zustände unterscheiden sich entweder in ihrer Monomerkordinations- oder ihrer Insertionsgeschwindigkeit. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation ist demnach die Summe der beiden einzelnen Geschwindigkeiten für den langsamer insertierenden und den schneller insertierenden Zustand (Gleichung 3.2).

$$v_p = k_{p,schnell} \cdot [C_{schnell}^*] \cdot [M] + k_{p,langsam} \cdot [C_{langsam}^*] \cdot [M] \quad (3.2)$$

v_p	: Polymerisationsgeschwindigkeit	[mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
$[C_{schnell}^*]$: Konzentration aktiver Zentren höherer Energie	[mol·L ⁻¹]
$[C_{langsam}^*]$: Konzentration aktiver Zentren niedrigerer Energie	[mol·L ⁻¹]
$[M]$: Monomerkonzentration	[mol·L ⁻¹]
$k_{p,schnell}$: Geschwindigkeitskoeff. der schnellen Insertionsreaktion	[L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
$k_{p,langsam}$: Geschwindigkeitskoeff. der langsamen Insertionsreaktion	[L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]

Berücksichtigt man noch die gegenseitige Umwandlung der beiden Zustände, die unabhängig von der Monomerkonzentration ist, und daß die Insertion eines Monomers den langsamen Zustand in einen schnellen umwandelt, ergibt sich folgendes Schema (Abbildung 3.19).

Abbildung 3.19: Kinetisches Schema der Insertion nach *Fait*.

Basierend auf diesem kinetischen Schema der Insertion und ausgehend von Gleichung 3.2 formulierte *Fait* die folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 3.3:

$$\frac{v_p}{[C^*]} = \frac{\left(k_{s \rightarrow l} + \frac{k_{p,schnell} \cdot k_{l \rightarrow s}}{k_{p,langsam}} \right) [M] + k_{p,schnell} \cdot [M]^2}{\frac{k_{s \rightarrow l} \cdot k_{l \rightarrow s}}{k_{p,langsam}} + [M]} \quad (3.3)$$

Wenn $k_{l \rightarrow s} \geq k_{s \rightarrow l}$ oder $k_{p,langsam} \cdot [M] \gg k_{s \rightarrow l}, k_{l \rightarrow s}$ ist, reduziert sich Gleichung 3.3 zu $v_p \approx k_{p,schnell} \cdot [C^*] \cdot [M]$. Die Reaktion ist somit erster Ordnung bezüglich des Monomers. Eine Ordnung von Zwei ($v_p \approx k_{p,schnell} \cdot [C^*] \cdot [M]^2$) bezogen auf das Monomer ergibt sich, wenn $k_{p,schnell} \cdot [M] \gg k_{s \rightarrow l} \gg k_{p,langsam} \cdot [M] \gg k_{l \rightarrow s}$ ist [127].

4 Experimenteller Teil

4.1 Aufbau der Polymerisationsapparatur

Abbildung 4.1 zeigt das Fließbild der Polymerisationsapparatur. Deren Kernstück ein semikontinuierlich betriebener, über ein Ölbad thermostatisierbarer Doppelmantelrührkessel (**A**) ist. Das Reaktorvolumen beträgt 550 mL, die maximale Betriebstemperatur 180 °C und der maximale Betriebsdruck 10 MPa. Gegen Überdruck ist der Reaktor mit einer Berstscheibe (**B**) gesichert.

Im Reaktor selbst sorgt ein Dreiblattrührer für die Durchmischung der Reaktionslösung. Der Rührer wird über eine Magnetkupplung von einem drehzahlgeregelten Motor (**C**) angetrieben. Zur Überwachung der Innentemperatur ist ein NiCr / Ni-Thermoelement (**D**), das in die Reaktionslösung hineinragt, angebracht. Außerdem befindet sich ein Druckaufnehmer (**E**) an der Apparatur, so daß eine rechnergesteuerte *Online*-Überwachung der Reaktionstemperatur und des Drucks während der Polymerisation möglich ist.

Der Thermo- bzw. Kryostat zur Temperierung des Ölbad für den äußeren Reaktormantel gewährleistet eine Temperaturkonstanz von ± 2 °C während der Polymerisation. Weiterhin befinden sich an der Apparatur noch Anschlüsse für Argon (**F**) und eine Vakuumpumpe (**G**), die es erlauben, den Reaktor vor Beginn der Reaktion im Vakuum auszuheizen und mit Argon zu spülen. Über ein Einlaßventil (**H**) kann der Reaktor mit Spül- bzw. Reaktionslösung befüllt werden. Ein Entspann- (**I**) sowie ein Auslaßventil (**J**) am Boden ermöglichen das Entleeren des Reaktors.

Die Zugabe der Katalysatorlösung erfolgt über ein Vorlagegefäß (**K**). Der Start der Polymerisation wird durch die Injektion des Katalysators mittels Argonüberdruck in die Reaktionslösung eingeleitet.

Das in der Polymerisation verwendete Ethen wird einem Vorratsgefäß (**L**), das ebenfalls mit einer Berstscheibe (**M**) gesichert ist, entnommen und über eine Druckmin-

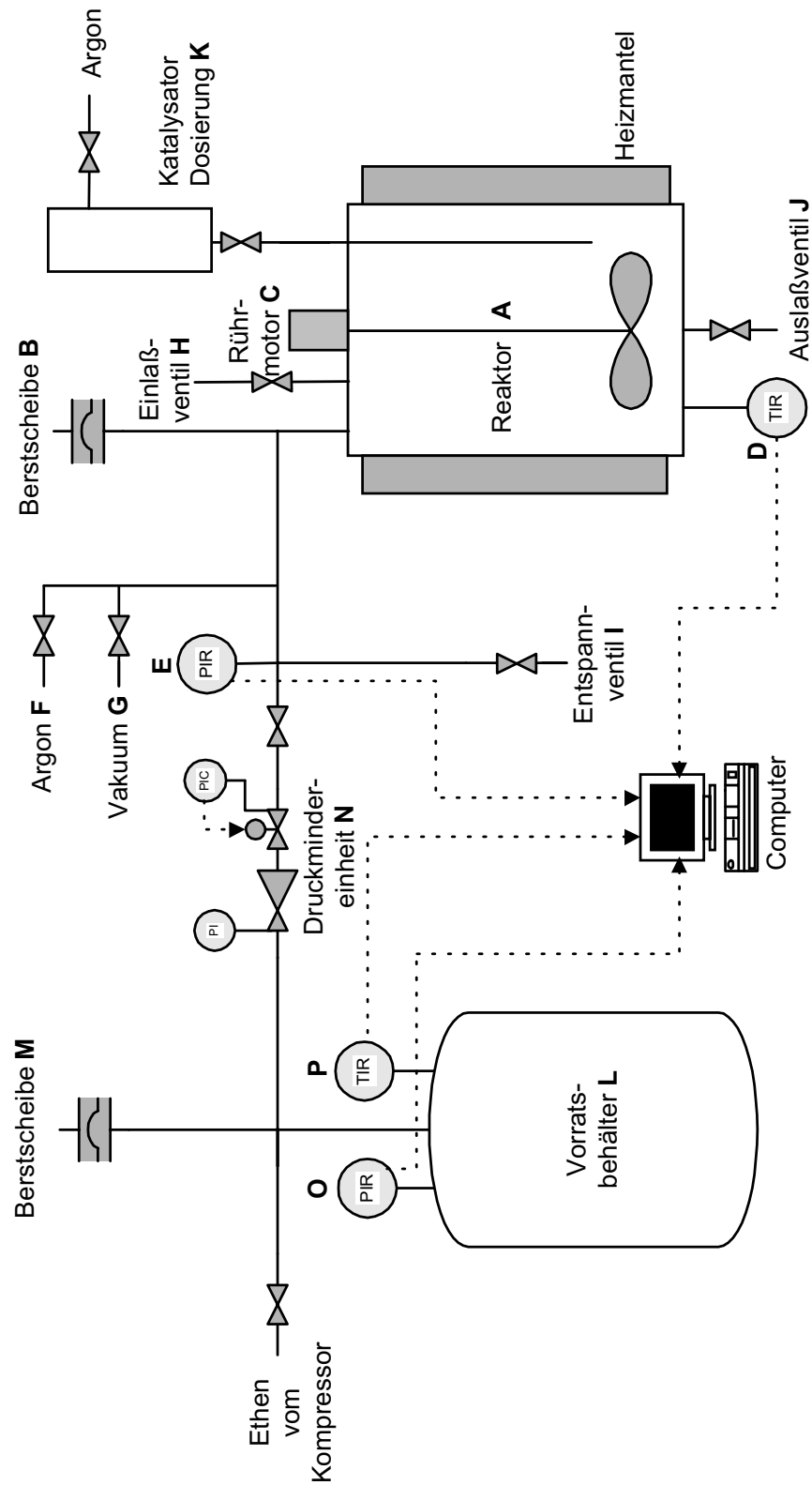


Abbildung 4.1: Fließschema der Polymerisationsapparatur.

dereinheit (**N**), die eine Druckkonstanz von $\pm 0,05$ MPa während der Polymerisation gewährleistet, kontinuierlich dem Reaktor zugeführt.

Vor Beginn der Reaktion wird das Vorratsgefäß mit Ethen, das Stahlflaschen entnommen wird, befüllt. Dabei passiert es zunächst eine Gasreinigungsanlage bestehend aus Molekularsieb (4 \AA) zur Entfernung von Wasser und einem kupferhaltigen Katalysator (*BASF*-Typ R3-11) zur Sauerstoffentfernung und wird dann über einen Kompressor auf maximal 35 MPa verdichtet.

Da die gewählten Reaktionsbedingungen im überkritischen Bereich des Ethens liegen, ist es nicht möglich, den Massenstrom vom Vorratsgefäß zum Reaktor mit Hilfe handelsüblicher Massendurchflußmesser zu ermitteln. Die Messung erfolgt bei diesen Geräten üblicherweise unter Nutzung der Wärmekapazität des durchströmenden Mediums. Hierzu ist jedoch erforderlich, daß die Wärmekapazität weitestgehend unabhängig von der Temperatur des durchströmenden Mediums ist. Im Bereich des kritischen Drucks zeigt Ethen jedoch eine starke Abhängigkeit der Wärmekapazität von Druck und Temperatur [128].

Die Ermittlung des Massenstroms von Ethen aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor muß daher auf andere Weise erfolgen. Die verbrauchte Ethenmenge wird über die Dichteänderung im Vorratsgefäß ermittelt. Deshalb wurde das Vorlagegefäß, dessen Volumen 320 mL beträgt, ebenfalls mit Druckaufnehmer (**O**) und NiCr / Ni-Thermoelement (**P**) versehen. Aus den gemessenen Druck- und Temperaturdaten wird mit Hilfe einer empirischen Zustandsgleichung die Dichte bestimmt [129]. Aus deren Änderung über die Zeit kann der zeitliche Verlauf des Ethenmassenstroms in den Reaktor erhalten werden.

4.2 Phasengleichgewicht

Grundvoraussetzung zur Bestimmung kinetischer Daten ist die Kenntnis über die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Im Falle dieser Arbeit also das Wissen über die Konzentrationen des Monomers im Reaktor und speziell in der Reaktionslösung. Für ideal verdünnte Lösungen ergibt sich die Löslichkeit von Gasen in der Flüssigkeit aus dem *Henry*-Gesetz (Gleichung 4.1) [130].

$$x_i = k_{\text{Henry}} \cdot p_i \quad (4.1)$$

x_i	: Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase	[mol·mol ⁻¹]
k_{Henry}	: Henry-Konstante	[Pa ⁻¹]
p_i	: Partialdruck der Komponente i in der Gasphase	[Pa]

Mit steigenden Drücken erhöht sich jedoch die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit. Dies führt zu einer Veränderung des Flüssigphasenvolumens, zum anderen ist die Annahme einer ideal verdünnten Lösung nicht mehr aufrecht zu erhalten, so daß die Gültigkeit des *Henry*-Gesetz nicht mehr gegeben ist [131].

Ausgehend vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, daß die Entropie eines abgeschlossenen Systems im thermischen Gleichgewicht einen Maximalwert besitzt, also $dS = 0$ ist, läßt sich als Bedingung für das Vorliegen eines Gleichgewichts folgendes formulieren:

$$T^I = T^{II} \quad (4.2)$$

$$p^I = p^{II} \quad (4.3)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (4.4)$$

T^I, T^{II}	: Temperatur in der Phase I bzw. II	[K]
p^I, p^{II}	: Druck in der Phase I bzw. II	[Pa]
μ_i^I, μ_i^{II}	: Chemisches Potential der Komponente i in der Phase I bzw. II	[kJ·mol ⁻¹]

und, da sich das chemische Potential auch als Funktion der Fugazität beschreiben läßt gilt:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (4.5)$$

$$f_i^I, f_i^{II} : \text{Fugazität der Komponente } i \text{ in der Phase I bzw. II} \quad [\text{Pa}]$$

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung im Gleichgewichtszustand müssen daher die Fugazitäten der einzelnen Komponenten in den koexistenten Phasen I und II solange mittels iterativer Algorithmen berechnet werden, bis sie übereinstimmen.

Fugazitäten lassen sich durch Integration des molaren Volumens über den Druck berechnen (Gleichung 4.6) [132]. Das molare Volumen wiederum ist aus Zustandsgleichungen zu ermitteln.

$$\ln \frac{f_i}{x_i \cdot p} = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^p \left(V_m^i - \frac{R \cdot T}{p} \right) dp \quad (4.6)$$

f_i	: Fugazität der Komponente i	[Pa]
x_i	: Molenbruch der Komponente i	[mol·mol ⁻¹]
p	: Gesamtdruck des Systems	[Pa]
R	: Universelle Gaskonstante	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	: Temperatur	[K]
V_m^i	: Molares Volumen der Komponente i	[L·mol ⁻¹]

Die Berechnung der Phasenzusammensetzung ist daher mit Hilfe von Zustandsgleichungen möglich. D. h., die Genauigkeit der Berechnung hängt erheblich von der Auswahl der Zustandsgleichungen ab. Ein weiteres entscheidendes Kriterium ist die Wahl geeigneter Mischungsregeln, da die Zustandsgleichungen nur Einzelkomponenten beschreiben.

Zur Berechnung des Systems Toluol / Ethen wurde eine kubische Zustandsgleichung gewählt, da diese sich dadurch auszeichnen, daß sie auch im Bereich hoher Drücke an-

wendbar sind. Die Wahl fiel dabei auf die *Peng-Robinson*-Gleichung (Gleichung 4.7), weil diese bereits erfolgreich zur Berechnung ähnlicher Systeme eingesetzt wurde [133, 134, 135, 136].

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2 \cdot V_m \cdot b - b^2} \quad (4.7)$$

Die *Peng-Robinson*-Gleichung stellt eine Erweiterung der *Van-der-Waals*-Gleichung dar [137]. Im Gegensatz zur *Van-der-Waals*-Gleichung ist der Term $a(T)$, der die gegenseitigen Anziehungskräfte der Moleküle repräsentiert, jedoch temperaturabhängig. Der Faktor b beschreibt das Eigenvolumen der Moleküle. Beide Konstanten können unter Verwendung der kritischen Größen T_{krit} und p_{krit} berechnet werden (Gleichungen 4.8 und 4.9).

$$a(T) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{krit}^2}{p_{krit}} \cdot \alpha(T) \quad (4.8)$$

$$b = 0,0778 \cdot \frac{R \cdot T_{krit}}{p_{krit}} \quad (4.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsterms $a(T)$ spiegelt sich im Faktor $\alpha(T)$ wider. Dessen Berechnung erfolgt unter Einbeziehung der reduzierten Temperatur T_{red} und des azentrischen Faktors ω (Gleichung 4.10) [138].

$$\alpha(T) = \left[(0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T_{red}}) \right]^2 \quad (4.10)$$

Wie bereits erwähnt, ermöglichen Zustandsgleichungen nur die Berechnung von Reinstoffen. Bei Mehrkomponentensystemen ist es daher erforderlich, die Zustandsgleichungen durch Einbeziehung geeigneter Mischungsregeln zu erweitern. Die Gleichungen 4.11 bis 4.12 zeigen die Erweiterungen von $a(T)$ und b unter Berücksichtigung der Molenbrüche der einzelnen Komponenten.

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}(T) \quad (4.11)$$

$$b_i = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (4.12)$$

mit

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (4.13)$$

Der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} in Gleichung 4.13 ermöglicht die Anpassung der Gleichung an Meßwerte.

4.2.1 Phasendiagramm von Ethen und Toluol

Experimentelle Gleichgewichtsdaten für das Mischphasensystem Ethen / Toluol bei erhöhtem Druck liegen für Temperaturen von 73,5 (*King*) bzw. 100 °C (*Wieczorek*) vor [53, 139]. Abbildung 4.2 zeigt die gemessenen Daten, sowie die mit Hilfe der *Peng-Robinson*-Gleichung berechneten Kurven.

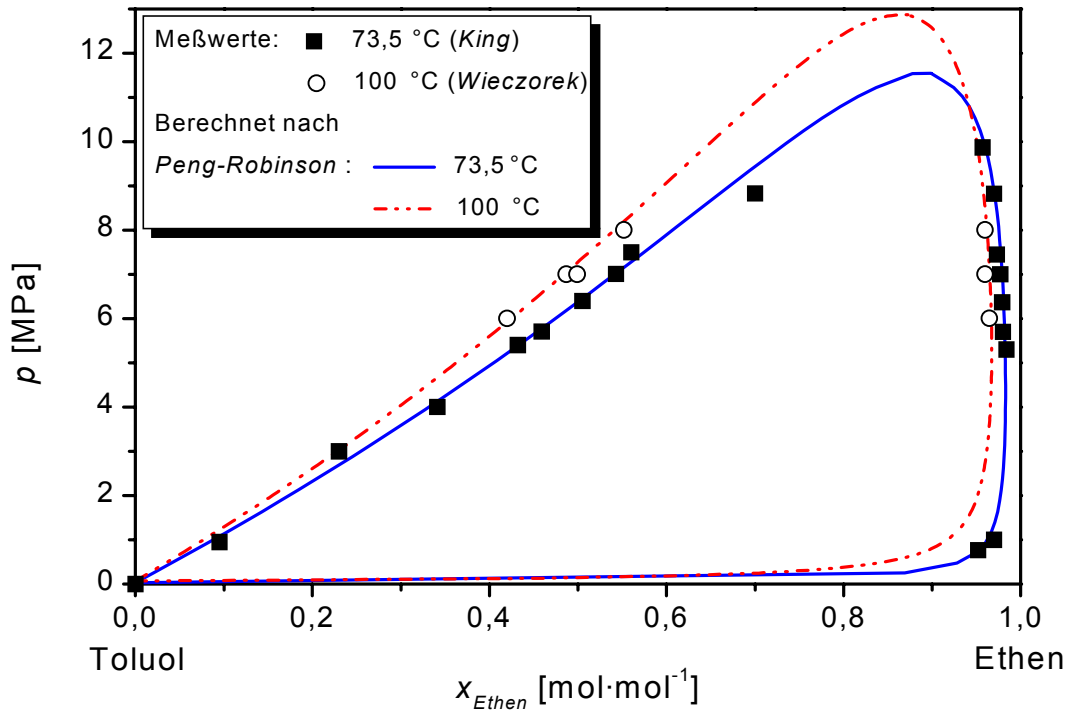


Abbildung 4.2: Phasenzusammensetzung von Ethen / Toluol.

Es zeigt sich, daß durch empirische Anpassung des Wechselwirkungsparameters k_{ij} der Kurvenverlauf mit den gemessenen Werten sehr gut übereinstimmt. Dadurch wird allerdings auch deutlich, wie wichtig die Überprüfung berechneter Größen durch gemessene Werte ist.

Weiterhin wurde bereits die Phasenzusammensetzung bei Temperaturen zwischen 90 und 140 °C und konstantem Druck von 7 MPa ermittelt [53]. Der Tabelle 4.1 ist zu entnehmen, daß der binäre Wechselwirkungsparameter eine Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Diese Beobachtung wurde in der Literatur mehrfach beschrieben [140, 141].

Tabelle 4.1: Phasenzusammensetzung und Wechselwirkungsparameter des Systems Ethen / Toluol bei 90 bis 140 °C; $p = 7$ MPa.

Temperatur [°C]	x_{Ethen} Flüssigphase [mol·mol ⁻¹]	y_{Ethen} Gasphase [mol·mol ⁻¹]	k_{ij} (angepaßt)
90	0,503	0,968	-0,015
100	0,487	0,960	-0,028
120	0,451	0,950	-0,045
140	0,416	0,927	-0,055

Um die *Peng-Robinson*-Gleichung anwenden zu dürfen, müssen die k_{ij} -Werte einen stetigen Verlauf mit der Temperatur aufweisen. Diese Voraussetzung ist im gemessenen Temperaturintervall erfüllt, und es wurde für k_{ij} folgende lineare Abhängigkeit ermittelt [53]:

$$k_{ij} = -8,46 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,06 \quad \text{mit } T \text{ in } ^\circ\text{C} \quad (4.14)$$

Abbildung 4.3 zeigt die Meßwerte der Phasengleichgewichte bei den verschiedenen Temperaturen, sowie die mit Hilfe der *Peng-Robinson*-Gleichung ohne und mit Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter berechneten Kurven der Phasengleichgewichte [53].

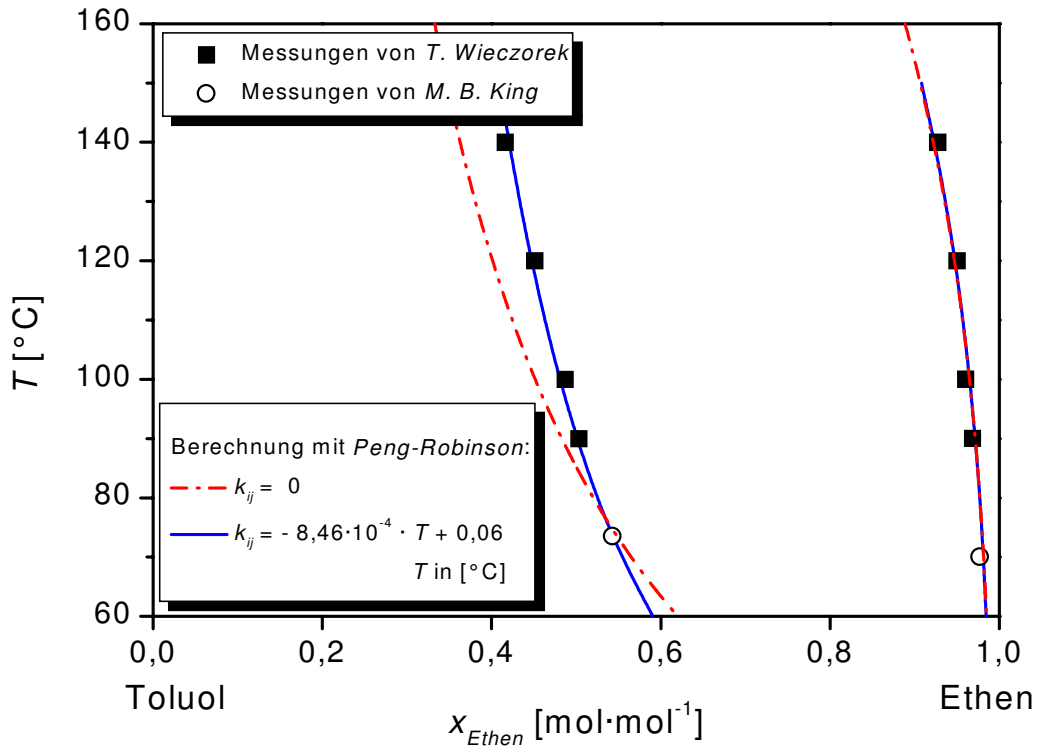


Abbildung 4.3: Phasenzusammensetzung bei Variation der Temperatur; $p = 7$ MPa.

Die Ethenkonzentration $[Ethen]$ in der Flüssigphase läßt sich direkt aus deren Phasenzusammensetzung und dem molaren Volumen der Flüssigphase V_m^{fl} bestimmen (Gleichung 4.15). V_m^{fl} ist der *Peng-Robinson*-Gleichung 4.7 zu entnehmen.

$$[Ethen] = \frac{x_{Ethen}}{V_m^{fl}} \quad (4.15)$$

$[Ethen]$: Ethenkonzentration in der Flüssigphase	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
x_i	: Molenbruch des Ethens in der Flüssigphase	$[\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Abbildung 4.4 zeigt den nach *Peng-Robinson* berechneten Verlauf der Ethenkonzentration in Abhängigkeit des Drucks bei 100 °C und in Abhängigkeit der Temperatur bei 7 MPa [53].

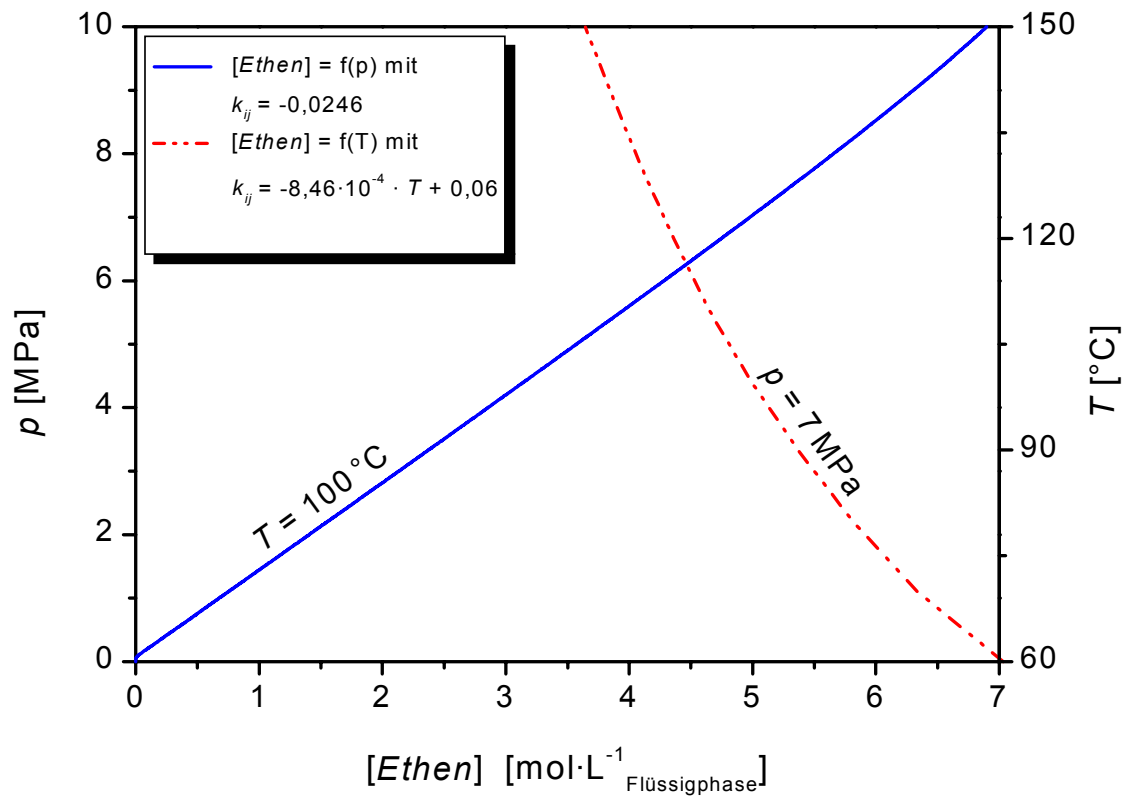


Abbildung 4.4: Löslichkeit von Ethen in Toluol in Abhängigkeit von Druck bzw. Temperatur.

4.2.2 Löslichkeit von Polyethylen in einem Toluol / Ethen-Gemisch

Für die Ermittlung kinetischer Daten ist es wichtig, daß das während der Polymerisation entstehende Polymer gelöst bleibt. Die Kinetik heterogener Systeme kann aufgrund des Einflusses von Diffusionseffekten nur schwer beschrieben werden. Um den gesamten Reaktionsverlauf kinetisch auswerten zu können, muß daher eine stets homogene Reaktion gewährleistet sein.

Eine Kenntnis der Löslichkeit des entstehenden Polymers im eingesetzten Reaktionsmedium unter Versuchsbedingungen ist daher unerlässlich. Untersuchungen von *Rytter* und *Woldt* zeigten, daß bei Polymerisationen von Ethen in Toluol bei Temperaturen von 80 bis 90 °C mit dem Ausfallen des Polymers aus der Lösung zu rechnen ist [52, 142]. Dabei ist jedoch anzumerken, daß das Polymer erst bei Erreichen einer Sättigungskonzentration auszufallen beginnen kann [143]. Sofern diese Sättigungskonzentration während der Polymerisation nicht überschritten wird, bleibt das entstandene Polymer gelöst.

Wiezcorek führte Untersuchungen zur Löslichkeit unter Bedingungen durch, wie sie auch während der Polymerisation vorliegen. D. h., es wurden Druck, Temperatur, Phasenzusammensetzung und Polymermenge so gewählt, wie sie in den Versuchen auftreten (Tabelle 4.2). Als Polymerprobe wurde ein zuvor mit dem Metallocen $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ erzeugtes, hochmolekulares Polymer herangezogen. Ergebnis dieser Messungen war, daß dieses Polymer unter Versuchsbedingungen bei 7 MPa oberhalb 83 °C gelöst bleibt [53].

Tabelle 4.2: Meßbedingungen der Phasengleichgewichtsmessung in einem System aus HDPE / Ethen / Toluol.

Phasenzusammensetzung	Polymer	5 Gew.%
	Toluol	65 Gew.%
	Ethen	30 Gew.%
Meßbedingungen	M_n (Polymer: HDPE)	240.000 g·mol ⁻¹
	Druck	7 MPa
	Trübungspunkt	83 °C

Eine obere Mischungslücke, wie sie von *Horacek* für einige LDPE / Kohlenwasserstoffsysteme beschrieben wurde [143], konnte für dieses System im untersuchten Temperaturbereich bis 200 °C nicht beobachtet werden.

4.3 Reaktionsbedingungen

Im folgenden Abschnitt sollen die Bedingungen, die eine gute Reproduzierbarkeit im Hinblick auf die Auswertung der kinetischen Daten ermöglichen, genannt werden:

- Flüssigphasenvolumen: Das Volumen der flüssigen Phase wurde auf die Hälfte des Reaktorvolumens, also 275 mL festgelegt.
- Reaktionszeit: Bei der Länge der Reaktionszeit sind zwei Faktoren abzuwägen. Die Kinetik der Polymerisation wird über den Ethenfluß in den Reaktor ermittelt. Um eine konstante Erfassung des Ethenflusses zu gewährleisten, sind Ethenflüsse von mindestens $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ erforderlich. Lange Polymerisationszeiten mit einer Ethenförderung größer dieser Mindestflußrate sind daher günstig. Andererseits nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer und damit zunehmendem Polymergehalt die Viskosität der Flüssigphase zu. Dadurch wird die Diffusion von Ethen in die Flüssigphase verlangsamt. Deshalb ist es angeraten, die Polymerisation so durchzuführen, daß die Polymerkonzentration in der Lösung nicht zu groß wird. Unter Berücksichtigung dieser beiden Gesichtspunkte wurde eine Reaktionszeit von maximal 30 min gewählt.
- Reaktionsdruck: Der maximale Reaktionsdruck ist durch die Auslegung der Apparatur auf 10 MPa beschränkt. In Anbetracht der Einhaltung nötiger Sicherheitsreserven wurde ein Reaktionsdruck von 7 MPa gewählt.
- Reaktionstemperatur: Die minimale Reaktionstemperatur ergab sich aus den in Abschnitt 4.2.2 erhaltenen Ergebnissen zur Löslichkeit des Polymers in der Flüssigphase zu 83 °C. Die maximale Betriebstemperatur des Reaktors ist auf 180 °C beschränkt. Untersuchungen wurden daher im Temperaturbereich zwischen 100 und 150 °C durchgeführt.
- Rührgeschwindigkeit: Um eine ausreichende Durchmischung des Reaktionssystems zu gewährleisten, wurde die Rührgeschwindigkeit auf $1000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ festgelegt.

4.4 Katalysatoren

Nachfolgend sollen die in der Polymerisation eingesetzten Katalysatoren vorgestellt werden. Die Auswahl der Katalysatoren erfolgte unter der Berücksichtigung unterschiedlichster Substitutionsmuster. Die untersuchten Katalysatoren können in zwei Gruppen unterteilt werden: unverbrückte und verbrückte Metallocendichloride. Eine Gesamtübersicht aller eingesetzten Katalysatoren findet sich unter A.1 im Anhang.

4.4.1 Unverbrückte Metallocene

Als unverbrückte Metallocene kamen zum einen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid (Cp_2ZrCl_2) **1** [144], sowie Bis(*n*-butyl- η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid ($((n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2)$ **2** zum Einsatz (Abbildung 4.5). Das unsubstituierte Metallocen **1** eignet sich als einfachster Vertreter der Zirkonocene sehr gut zum Vergleich des Einflusses verschiedener Substituenten auf die katalytischen Eigenschaften. Bei **2** handelt es sich um ein Metallocen, das bereits industrielle Anwendung gefunden hat.

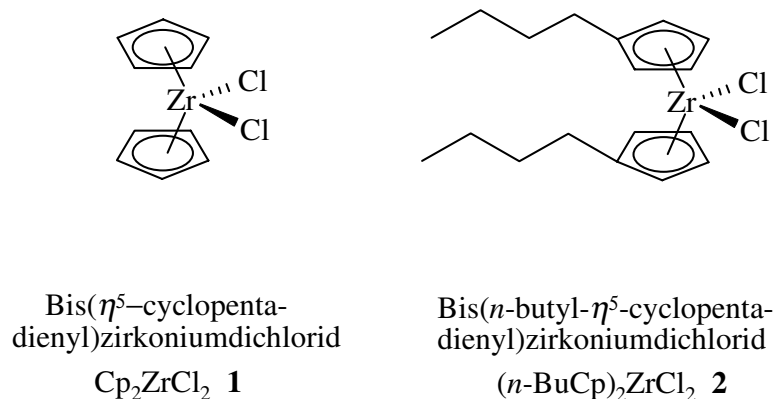
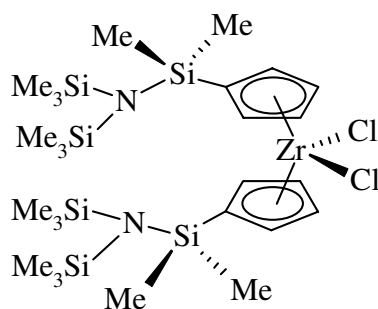


Abbildung 4.5: Unverbrückte Standardmetallocene **1** und **2**.

Daneben fand als weiteres unverbrücktes Metallocen das im Arbeitskreis entwickelte Bis[bis(trimethylsilyl)amin)-dimethylsilyl- η^5 -cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$) **3** Verwendung (Abbildung 4.6) [145]. Neben einem großen Volumen verfügt der Oktamethyltrisilazan-Substituent über gute elektronische Donoreigenschaften, die elektronenarme Katalysatorspezies stabilisieren können.

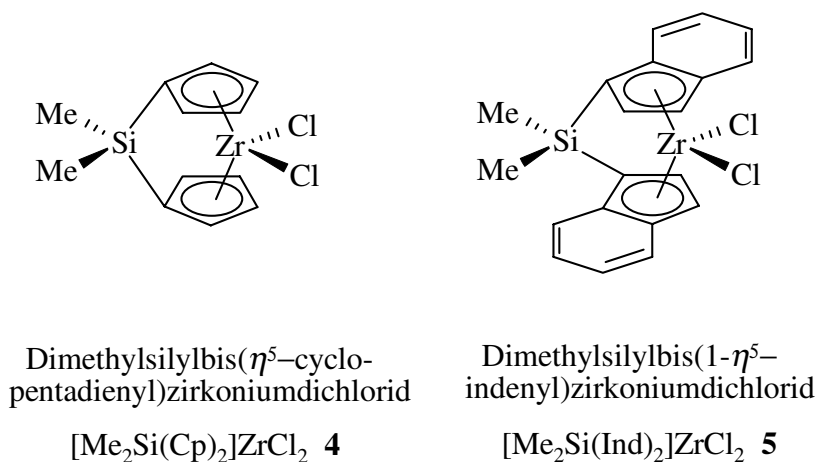


Bis[bis(trimethylsilyl)amin)-dimethylsilyl- η^5 -cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid
 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiCp}]_2\text{ZrCl}_2$ **3**

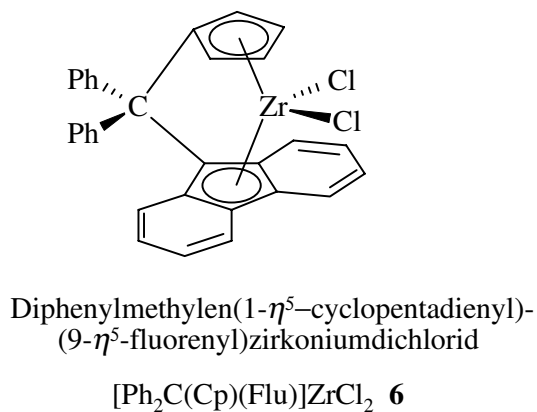
Abbildung 4.6: Metallocen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **3**.

4.4.2 Verbrückte Metallocene

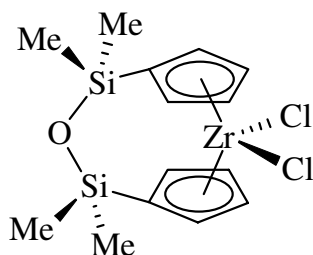
Zur Untersuchung verbrückter Metallocene wurden das Dimethylsilylbis- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid ($[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$) **4** von *Köpf*, sowie das von *Ewen* erstmals eingesetzte Dimethylsilylbis(1- η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid ($[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$) **5** als Vertreter der silylenverbrückten *ansa*-Metallocene herangezogen (Abbildung 4.7) [146, 147].

Abbildung 4.7: Silylverbrückte Metallocene **4** und **5**.

Weiterhin wurde das Diphenylmethylen(1- η^5 -cyclopentadienyl)-(9- η^5 -fluorenyl)zirkoniumdichlorid ($[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$) **6** untersucht. Dieses von *Spaleck* entwickelte *ansa*-Metallocene wurde bereits in der Ethenpolymerisation unter hohen Temperaturen eingesetzt [148, 149, 150]. Abbildung 4.8 zeigt die Strukturformel von **6**.

Abbildung 4.8: *ansa*-Metallocen $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ **6**.

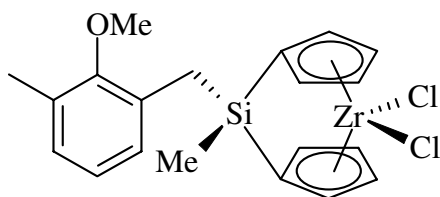
Das dem von *Curtis* erstmals synthetisierten 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxanbis-(η^5 -cyclopentadienyl)titandichlorid analoge Zirkonocen $((\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2)$ **7** weist als Besonderheit eine Donorfunktion innerhalb der Brücke in Form von Sauerstoff auf (Abbildung 4.9) [151].



1,1,3,3-Tetramethyldisiloxanbis
(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ **7**

Abbildung 4.9: Heteroatomverbrücktes Metallocen $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ **7**.

Schließlich das (2-Methoxy-3-methylbenzyl)-methylsilylbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid $[(2\text{-MeO-3-Me-Bz})\text{MeSi}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ **8**, das ebenfalls im Arbeitskreis unter Anwendung von *Molecular-Modelling*-Programmen entwickelt wurde (Abbildung 4.10). Dieses über den Brückensubstituenten donorfunktionalisierte Metallocen wurde speziell im Hinblick auf hohe Thermostabilität entwickelt [53].



(2-Methoxy-3-methylbenzyl)-methylsilylbis
(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 $[(2\text{-MeO-3-Me-Bz})\text{MeSi}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ **8**

Abbildung 4.10: Donorfunktionalisiertes Metallocen **8**.

4.5 Präparation der Katalysatorsysteme

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse war das genaue Einhalten der vorgegebenen Arbeitsabläufe zur Aktivierung der Katalysatoren.

Üblicherweise erfolgt die Aktivierung von Metallocenhalogeniden im Reaktor in Gegenwart von Olefinen. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist, daß die Anfangsphase der Polymerisation durch Bildungsreaktionen der aktiven Spezies bestimmt wird. Aus diesem Grund muß die Aktivierung der Metallocendihalogenide vor der Polymerisation und außerhalb des Reaktors durchgeführt werden. Die Präaktivierung von Metallocenen wurde schon sowohl für MAO-haltige als auch MAO-freie Systeme beschrieben [36, 80, 56, 152].

4.5.1 Ablauf der *ternären* Aktivierung

Die Darstellung der *ternär* aktivierten Katalysatorsysteme erfolgte nach einem vorgegebenen Ablauf, der innerhalb des Arbeitskreises entwickelt wurde [153, 154]. Hierzu wurde das eingewogene Metallocendichlorid zunächst in Toluol gelöst und mit einem Überschuß Triisobutylaluminium (TiBA) umgesetzt. Der Einsatz von Triethylaluminium (TEA) erwies sich als ungünstig, da dessen Verwendung nur zu sehr geringen Aktivitäten der Katalysatorsysteme führte [155]. Das Aluminiumalkyl hat, wie bereits in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, zum einen die Funktion das Metallocendihalogenid zu alkylieren, zum anderen soll es durch Bildung von Addukten mit der kationischen Spezies, deren schnelle Deaktivierung verhindern [85, 86]. Die alkylierte Lösung wurde nach einer halben Stunde zu einer Lösung aus 1,3 Äquivalenten Dimethyl-aniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in Toluol gegeben. Nach weiteren 90 min konnte die polymerisationsaktive Katalysatorlösung zum Start der Reaktion in den Reaktor injiziert werden. Alle Schritte wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

4.5.2 Ablauf der Aktivierung mit Methylaluminoxan

Die Aktivierung mit Methylaluminoxan wurde ebenfalls nach einem festgelegten Schema durchgeführt. Das eingewogene Metallocendichlorid wurde in Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe eines Überschusses von MAO (*Crompton GmbH*, 30 % in Toluol, Gesamtaluminiumgehalt 13,6 Gew.%), siehe dazu auch Abschnitt 3.2.1. Nach 90 min Reaktionsdauer war die vollständige Alkylierung der Metallocendichloride sichergestellt und die Lösung konnte in den Reaktor injiziert werden. Wie auch bei der *ternären* Aktivierung erfolgten alle Arbeiten mit den Katalysatoren unter Schutzgas.

4.6 Katalysatorkonzentration

Konnten die übrigen Reaktionsbedingungen (Abschnitt 4.3) aufgrund von Überlegungen und der Reaktorauslegung festgelegt werden, so war die Wahl der optimalen Katalysatorkonzentration davon abhängig, eine ausreichend hohe Aktivität der Systeme zu erzielen. Es war jedoch ebenfalls darauf zu achten, daß eine zu große Wärmeentwicklung während der Polymerisation vermieden wurde, um stets eine isotherme Reaktionsführung zu gewährleisten. Die Festlegung der optimalen Katalysatorkonzentration mußte für jedes einzelne System und für jede untersuchte Temperatur daher empirisch erfolgen.

In früheren Untersuchungen von *Fink* wurde bereits gezeigt, daß eine Mindestkonzentration des Katalysators erforderlich ist, um den Start der Polymerisation zu ermöglichen [80, 156]. Diese Mindestkonzentration erklärt sich teilweise aus der Aktivierung der Systeme außerhalb des Reaktors mit einer Präaktivierungszeit von 90 min. Es ist davon auszugehen, daß bereits vor Injektion ein Teil der aktiven Spezies deaktiviert ist. Wäre die Mindestkonzentration jedoch nur auf Nebenreaktionen während der Aktivierung und auf Deaktivierungen außerhalb des Reaktors zurückzuführen, so müßte diese unabhängig von der Temperatur im Reaktor sein. Da die Mindestkonzentration der Metallocene aber auch temperaturabhängig ist, müssen Deaktivierungsreaktionen auch unmittelbar nach der Injektion in den Reaktor stattfinden. Für die Summe der aktiven Zentren ergibt sich daraus die folgende Gleichung 4.16.

$$[Zr_{aktiv}] = [Zr] - [Zr_{deaktiviert}] \quad (4.16)$$

$[Zr_{aktiv}]$: Absolute Konzentration der aktiven Spezies	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Zr]$: Eingesetzte Metallocenkonzentration	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Zr_{deaktiviert}]$: Konzentration des vor Polymerisationsbeginn deaktivierten Metallocens	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

Daneben wird von *Mülhaupt* beschrieben, daß während der Polymerisation die aktiven Katalysatorzentren in einem Gleichgewicht mit sogenannten schlafenden Zentren stehen. Für die Bildung der schlafenden Zentren postulierte *Mülhaupt* eine Reaktion zweiter Ordnung [157, 158]. *Rytter* formulierte in seiner Beschreibung der Polymerisationskinetik ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion zwischen aktiven und schlafenden Zentren, jedoch mit einer Reaktionsordnung von Eins bezogen auf die aktiven Zentren [56, 159]. Für die Gesamtkonzentration der aktiven Katalysatorspezies in der Lösung heißt dies, daß sich die Anzahl der zur Polymerisation verfügbaren aktiven Zentren nochmals um den Anteil der schlafenden Zentren verringert (Gleichung 4.17).

$$[C^*] = ([Zr] - [Zr_{deaktiviert}]) \cdot K_{aktiv} \quad (4.17)$$

$[C^*]$: Konzentration der polymerisationsaktiven Spezies in der Lösung	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Zr]$: Eingesetzte Metallocenkonzentration	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Zr_{deaktiviert}]$: Konzentration des vor Polymerisationsbeginn deaktivierten Metallocens	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
K_{aktiv}	: Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion schlafender Zentren	

4.6.1 Reaktionsordnung bezüglich des Metallocens

Für die spätere Ermittlung der Deaktivierungskinetiken ist die Kenntnis der Reaktionsordnung der Polymerisation bezüglich der aktiven Zentren und somit der Metallocenkonzentration erforderlich. Die Polymerisationsgeschwindigkeit lässt sich nach Gleichung 4.18 folgendermaßen beschreiben:

$$v_p = k_p \cdot [C^*]^x \cdot [Al]^y \cdot [Ethen]^z \quad (4.18)$$

v_p	: Polymerisationsgeschwindigkeit	$[\text{mol}_{Ethen} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_p	: Geschwindigkeitskoeffizient der Polymerisation	$[(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{(1-x-y-z)} \cdot \text{s}^{-1}]$
$[C^*]$: Konzentration der aktiven Spezies	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Al]$: Konzentration des Aluminiumalkyls im Reaktor	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Ethen]$: Konzentration des Ethens	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
x, y, z	: Reaktionsordnungen	

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezogen auf die aktiven Zentren müssen die Konzentrationen der übrigen Komponenten konstant gehalten werden. Bezieht man diese in den Geschwindigkeitskoeffizienten der Polymerisation ein, so ergibt sich daraus Gleichung 4.19.

$$v_p = k'_p \cdot [C^*]^x \quad (4.19)$$

$$\text{mit: } k'_p = k_p \cdot [Al]^y \cdot [Ethen]^z \quad [(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-x} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Um mit den Konzentrationen des Metallocens anstelle der Konzentration der aktiven Zentren rechnen zu können, substituiert man Gleichung 4.17 in 4.19. Bezieht man nun noch die Gleichgewichtskonstante K_{aktiv} aus 4.17 in den Geschwindigkeitskoeffizienten ein, ergibt sich Gleichung 4.20.

$$\begin{aligned}
v_p &= k_p' \cdot ([Zr] - [Zr_{deaktiviert}]) \cdot K_{aktiv}^x \\
\Rightarrow v_p &= k_p' \cdot K_{aktiv}^x \cdot ([Zr] - [Zr_{deaktiviert}])^x \\
\Rightarrow v_p &= k_p'' \cdot ([Zr] - [Zr_{deaktiviert}])^x
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Nach Logarithmieren von Gleichung 4.20 ist es möglich, die Reaktionsordnung der Polymerisation bezüglich des Metallocens zu ermitteln (Gleichung 4.21).

$$\log(v_p) = \log(k_p'') + x \cdot \log([Zr] - [Zr_{deaktiviert}]) \tag{4.21}$$

Abbildung 4.11 zeigt die von *Wieczorek* ermittelten Reaktionsordnungen der Polymerisation des Systems $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2]^\oplus [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^\ominus$ bei 100 und 140 °C [53, 160].

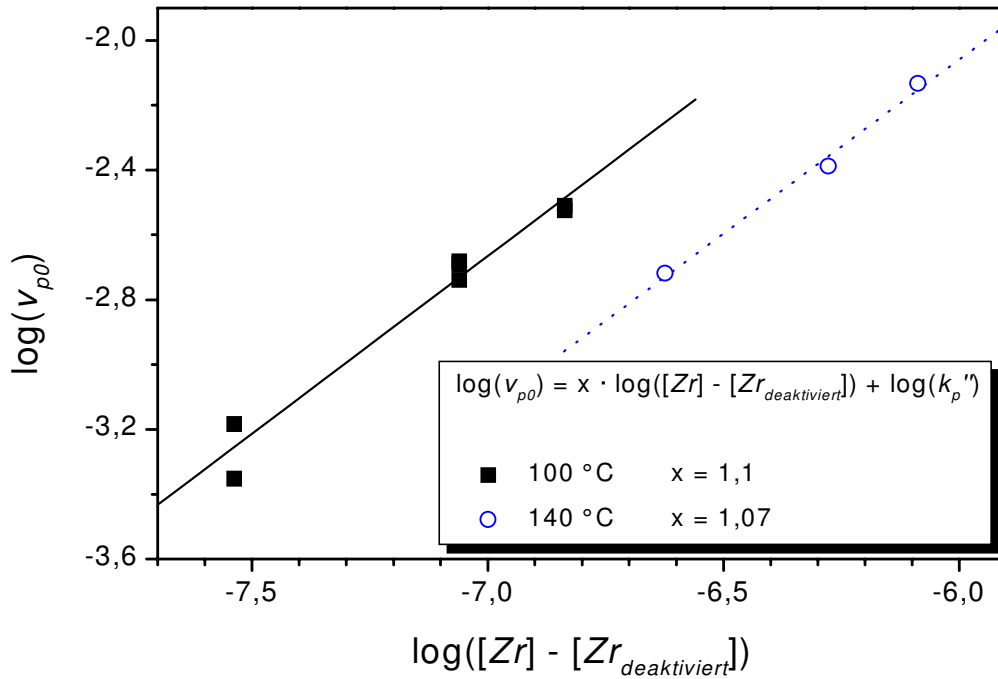


Abbildung 4.11: Reaktionsordnung des Metallocens $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ bei 100 bzw. 140 °C.

Die logarithmische Auftragung der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit erfolgt dabei gemäß Gleichung 4.21 gegen die tatsächliche Konzentration aktiver Zentren. Diese setzt sich zusammen aus der Gesamtkonzentration des Metallocens $[Zr]$ abzüglich der zuvor ermittelten Mindestkonzentration $[Zr_{deaktiviert}]$ bei der noch eine Polymerisation beobachtet werden kann. Es zeigt sich in beiden Fällen eine Reaktionsordnung von nahezu Eins bezogen auf das Metallocen, wie sie auch in der Literatur häufig für metallocenhaltige Polymerisationssysteme belegt ist [56, 156, 161]. Die Beobachtung von Reaktionen erster Ordnung bezüglich des Katalysators steht im Einklang mit dem sogenannten „1. Gesetz der Katalyse“ [162].

4.7 Deaktivierung

Kinetische Beschreibungen der Deaktivierung metallocenkatalysierter Polymerisationen wurden bisher vorwiegend für die MAO-haltigen Systeme postuliert. Für die Deaktivierung dieser Systeme wurden sowohl Reaktionen erster als auch zweiter Ordnung bezüglich der aktiven Zentren beschrieben.

So wird von *Chien* und *Hamielec* eine irreversible Deaktivierung erster Ordnung zur Beschreibung der Polymerisationsverläufe vorgeschlagen [163, 164].

Mülhaupt und *Fischer* hingegen beschreiben einen zweistufigen Mechanismus zweiter Ordnung. Einer reversiblen Deaktivierung zweiter Ordnung zu einer inaktiven Spezies I_1 , die einem der in Abschnitt 4.6 beschriebenen schlafenden Zentren entspricht, kann entweder die Rückreaktion zum aktiven Komplex folgen oder es findet eine irreversible Reaktion zum deaktivierten Komplex $C_{\text{deaktiviert}}$ statt [157, 158]. Bei Anwendung hoher MAO-Überschüsse wird eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, die von *Chien* auf eine Komplexbildung der aktiven Spezies mit überschüssigem MAO zurückgeführt wird. Dieser inaktive Komplex I_3 kann nun seinerseits reversibel zum aktiven Komplex zurückreagieren oder aber irreversibel zu $C_{\text{deaktiviert}}$ deaktivieren [165]. Mit dem von *Rytter* vorgeschlagenen Gleichgewicht zwischen der aktiven Spezies und einem weiteren schlafenden Zentrum I_2 (Abschnitt 4.6) ergibt sich somit das folgende Schema 4.12 [56, 166].

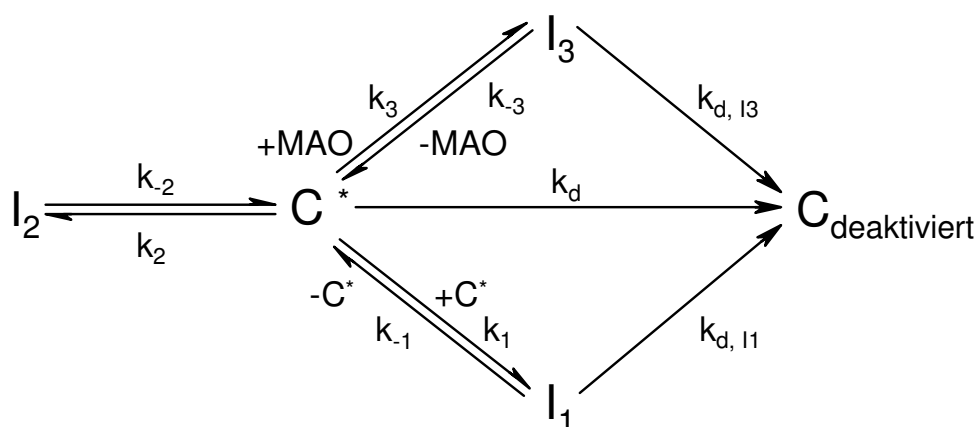


Abbildung 4.12: Deaktivierung MAO-haltiger Systeme.

4.7.1 Deaktivierungsreaktionen

Die Natur der metallocenkatalysierten Polymerisation impliziert bereits die Schwierigkeiten, die bei der Aufklärung möglicher Reaktionswege der Deaktivierung auftreten können. Zum einen ist dies in der Tatsache begründet, daß das polymerisationsaktive System ein Vielkomponentengemisch darstellt. Zum anderen deshalb, weil die aktive Spezies lediglich in enzymatischen Mengen vorliegt. Um die Mechanismen der Deaktivierung aufzuklären, ist man daher gezwungen, Modellsysteme mit wesentlich höheren Konzentrationen der aktiven Spezies einzusetzen. Anhand solcher Modellsysteme wird zumeist die Deaktivierung MAO-freier Katalysatorsysteme untersucht. Im folgenden sollen einige mögliche Reaktionen, die zur Deaktivierung der katalytischen Spezies führen können, vorgestellt werden.

Bildung dinuklearer Addukte

Die Bildung dinuklearer Zirkoniumkomplexe kann zu einer reversiblen Deaktivierung führen [167]. Innerhalb dieser dinuklearen Addukte werden die freien Koordinationsstellen blockiert, so daß diese Komplexe polymerisationsinaktiv sind. Die dinuklearen Addukte werden auch als schlafende Zentren bezeichnet, da sie jederzeit wieder zur aktiven Spezies zurückreagieren können. Die gebildeten Adduktkomplexe tragen möglicherweise dadurch zur Stabilisierung der polymerisationsaktiven Kationen bei, indem sie diese zeitweise dem Gleichgewicht entziehen [167].

Die reversible Bildung homodinuklearer Zirkoniumkationen des Typs $[(\text{Cp}_2\text{Zr-CH}_3)_2(\text{m-CH}_3)]^\oplus$ konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [156]. Die NMR-Untersuchungen zeigten weiter, daß die Dimerenbildung entscheidend vom Aufbau des Ligandensystems bestimmt wird. So zeigt das sterisch anspruchsvolle $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{-Zr}(\text{CH}_3)_2$ keine Tendenz zur Dimerenbildung mit seinem korrespondierenden Kation. Da die Bildung homodinuklearer Komplexe eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich des Metallocens darstellt, könnte dies ein Indiz für die von *Mühlhaupt* und *Fischer* vorgestellte Deaktivierungskinetik sein [157].

In Anwesenheit von Aluminiumalkylen ist allerdings die Bildung von heterodinuklearen Addukten bevorzugt [167, 168]. Diese Reaktion ist erster Ordnung bezüglich des Metallocens (Abbildung 4.13). Wie bei der Bildung homodinuklearer Addukte ist auch hierbei davon auszugehen, daß die Komplexbildung sowohl vom Ligandensystem des Metallocens als auch vom eingesetzten Aluminiumalkyl abhängt.

Bei hohen Temperaturen ist das in Abbildung 4.13 gezeigte Gleichgewicht allerdings

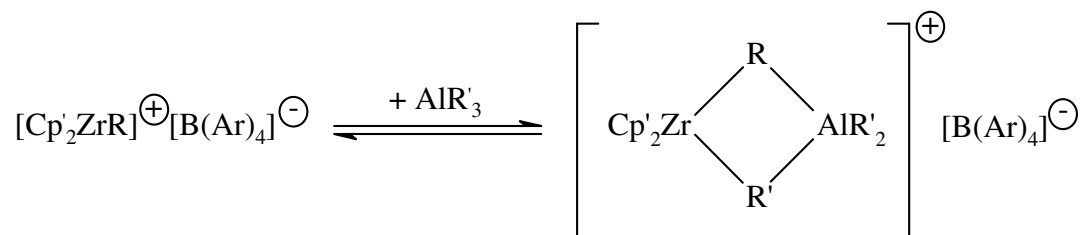


Abbildung 4.13: Adduktbildung mit Aluminiumalkylen.

in Richtung der dissoziierten Spezies verschoben, so daß bei Polymerisationstemperaturen über 100 °C die Konzentration heterodinuklearer Spezies gering ist. Der Einfluß der Dimerenbildung auf die Polymerisationsaktivität nimmt also mit steigender Temperatur ab [167].

CH-Aktivierungsreaktionen

Durch α - oder β -Aktivierungen ist die irreversible Bildung dinuklearer Komplexe möglich. Dabei werden unter Abspaltung von Alkanen häufig m-CH₂-verbrückte Spezies erhalten. Diese weisen keine oder nur sehr geringe Polymerisationsaktivitäten auf [167, 168, 169, 170]. Abbildung 4.14 zeigt die Bildung eines dinuklearen Komplexes durch CH-Aktivierung.

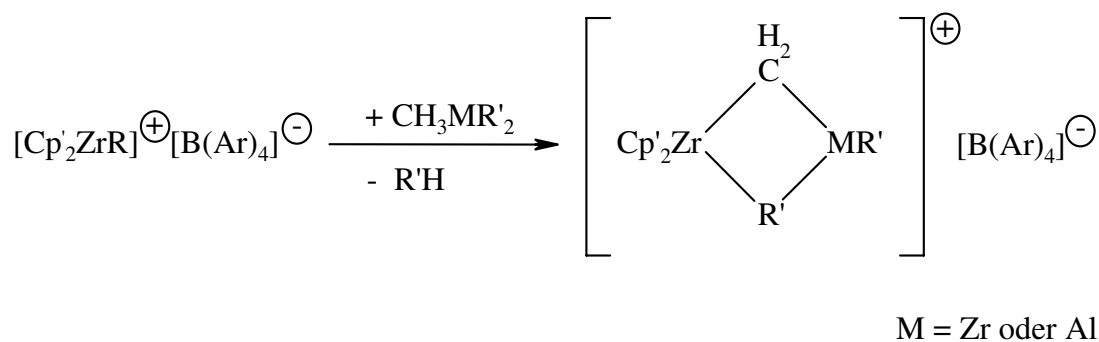


Abbildung 4.14: CH-Aktivierungsreaktion.

Die durch CH-Aktivierung entstandenen Dimeren müssen nicht notwendigerweise die Endprodukte der Deaktivierung darstellen. Sie können auch Vorstufen von Reaktionen sein, die zu weiteren, irreversibel deaktivierten Komplexen führen. Exemplarisch für die Vielzahl möglicher Reaktionswege seien hier nur die zum Teil temperaturabhängigen CH-Aktivierungen der Reaktionskaskade des Systems $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{AlEt}_3$, die zu einer Reihe di- und polynuklearer Komplexe führen, genannt [51, 171].

In der Reihe der CH-Aktivierungen steht auch die Reaktion von Isobuten mit der kationischen, aktiven Spezies (Abbildung 4.15). Unter Abspaltung von Alkanen entstehen dabei Allylverbindungen, die bei niedrigen Temperaturen als polymerisationsinaktiv beschrieben werden [172]. Mit Propen ist ebenfalls die Bildung solcher Allylverbindungen bewiesen. Eine Reaktivierung der Allylkomplexe durch Umlagerung der η^3 - in η^1 -Komplexe ist denkbar. Belegt ist die Reaktivierung mit Wasserstoff [173, 174].

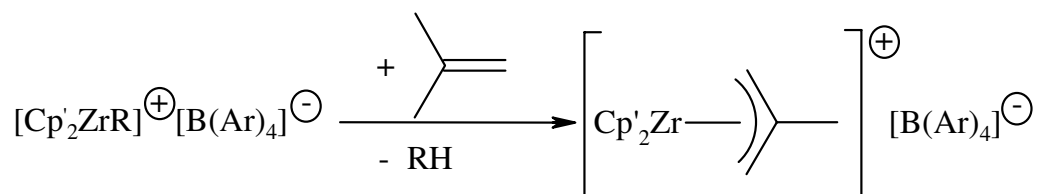


Abbildung 4.15: Deaktivierung durch Allylbildung.

Außer bei Reaktionen von Zirkonocen-kationen mit Aluminiumalkylen und Zirkonocenen sind CH-Aktivierungen auch mit Organoboraten und bei hohen Temperaturen mit Toluol beobachtet worden [74, 175]. Eine CH-Aktivierung der Methylprotonen des Toluols führt allerdings nicht zu inaktiven Metallocenkationen.

Weiterhin sind auch intramolekulare CH-Aktivierungen, die eine Alkanabspaltung beinhalten, bekannt. Diese Reaktionen können als eine Selbstzersetzung des Katalysators angesehen werden. Nachgewiesen sind solche CH-Aktivierungsreaktionen an den Alkylseitenketten der Cyclopentadienyl-Ringe (Abbildung 4.16) [175].

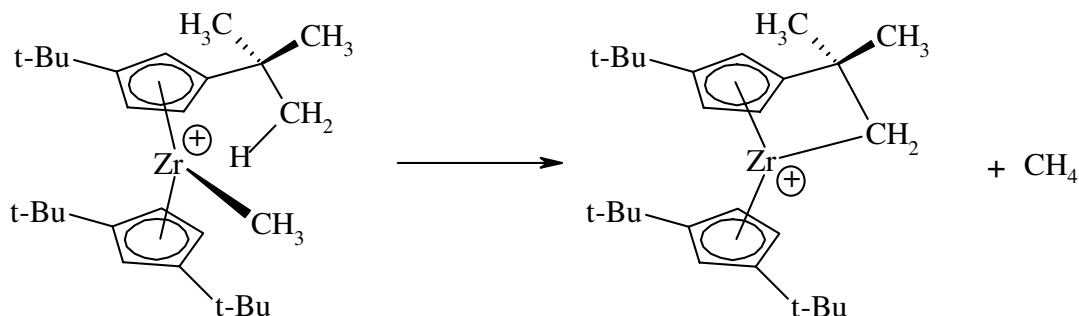


Abbildung 4.16: CH-Aktivierung mit Alkanabspaltung bei $[(t\text{-Bu})_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$.

Marks postulierte ebenfalls eine CH-Aktivierung cyclopentadienyl-gebundener Wasserstoffe bei hohen Temperaturen, die inaktive η^5, η^1 -Komplexe ergeben soll [175].

Übertragungsreaktionen

Durch Übertragungsreaktionen von Aryl- oder Fluoridsubstituenten der Organoboratanionen auf das Metallocenkation können neutrale, polymerisationsinaktive Spezies entstehen [175, 176, 177, 178, 179]. In Abbildung 4.17 wird diese Art von Deaktivierungsreaktionen anhand der Übertragung eines Arylrests dargestellt. Aryl-Transferreaktionen sind nachweislich für die Zersetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{-TBS})_4]^-$ bei 70 bis 80 °C in Toluol verantwortlich [175].

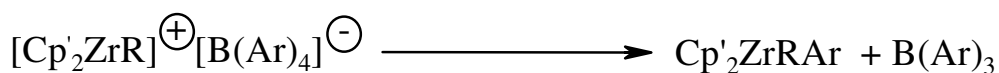


Abbildung 4.17: Aryl-Transfer auf das Zirkonocen-kation.

Ligandenaustauschreaktionen

Bei unverbrückten Sandwichmetallocenen wird auch der Verlust oder Austausch eines Cyclopentadienylliganden diskutiert (Abbildung 4.18) [50]. Diese Reaktionen führen nicht notwendigerweise zu einer katalytisch inaktiven Verbindung, da auch polymerisationsaktive Halbsandwichverbindungen bekannt sind [163, 180]. Allerdings weisen Halbsandwichmetallocene eine niedrigere Polymerisationsaktivität auf und sind für weitere Deaktivierungsreaktionen besser zugänglich. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere sind höher als die der mit Hilfe von Sandwichverbindungen hergestellten Polymere [181, 182].

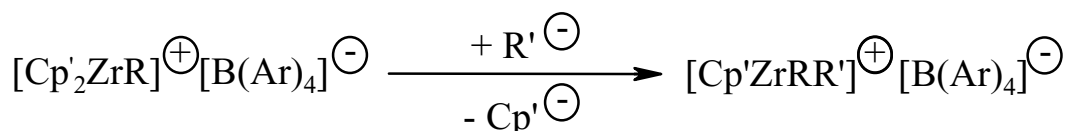


Abbildung 4.18: Ligandenaustauschreaktion.

Ebenfalls bekannt ist, daß bei der Aktivierung *ternärer* Katalysatorsysteme Nebenreaktionen von Organoboratsalzen und Aluminiumalkylen stattfinden können. Ein C_6F_5 -Substituent des Anions kann hierbei auf ein intermediär entstehendes $[\text{AlR}_2]^{\oplus}$ -Kation übertragen werden. Dies führt einerseits zu einer Verminderung der Effektivität des Aktivators, da in der Folge keine Metallocenkationen generiert werden können. Andererseits können die resultierenden Verbindungen des Typs $\text{AlR}_{(3-x)}(\text{C}_6\text{F}_5)_x$ ihrerseits C_6F_5 -Fragmente auf Metallocenkationen oder in einer Ligandenaustauschreaktion auf Metallocenalkyle übertragen. Es entstehen dabei Metallocene mit Arylliganden, die zwar polymerisationsaktiv sind, aber wesentlich geringere Aktivitäten als die Metallocenalkyle aufweisen [183]. Von TMA sind solche Reaktionen bei Temperaturen um 60°C , von TiBA bereits bei Raumtemperatur bekannt.

Das Vorhandensein einer zweiten polymerisationsaktiven Spezies sollte sich in einer Verbreiterung der Molmassenverteilung und einer Erhöhung der Polydispersität auswirken.

Reduktionen

Anders als bei den Titanocenen, wo Redoxreaktionen mit den Aluminiumalkylen den Hauptteil der Deaktivierung verursachen, sind Zirkonocene redoxstabiler [51, 184]. Dennoch wird auch für Zirkonocene eine irreversible Reduktion von Zr(IV) zum polymerisationsinaktiven Zr(III) vorgeschlagen, die in Anwesenheit von Ethen stark beschleunigt wird [50, 185].

Mit Donorliganden substituierte Zirkonocenokationen zeigen langsame Disproportionierungsreaktionen [186, 187, 188]. Das dabei entstehende Dikation kann in einer anschließenden Redoxreaktion mit Boratanionen zur Zr(III)-Spezies reduziert werden (Abbildung 4.19) [188].

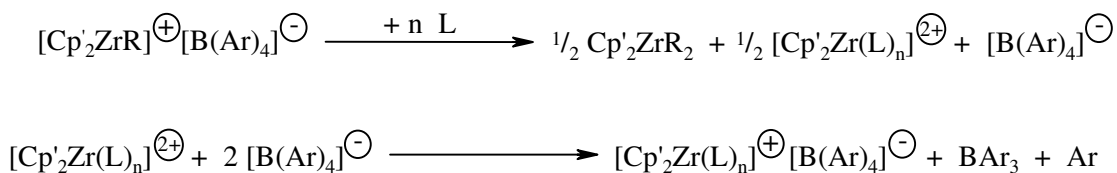


Abbildung 4.19: Disproportionierung mit anschließender Reduktion.

4.7.2 Reaktionsordnung der Deaktivierung

Um die Reaktionsordnung der Deaktivierung bestimmen zu können, muß gewährleistet sein, daß die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit nur auf der Abnahme der polymerisationsaktiven Zentren beruht. Aus diesem Grund ist es erforderlich, alle Versuchsparameter möglichst konstant zu halten. Für die Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit kann, unter der Voraussetzung konstanter Versuchsparameter und der ermittelten Reaktionsordnung von Eins bezüglich der aktiven Zentren (Abschnitt 4.6.1), folgende Gleichung formuliert werden:

$$v_p(t) = k'_p \cdot [C^*(t)] \quad (4.22)$$

$v_p(t)$: Polymerisationsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t	[mol _{Ethen} ·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
$[C^*(t)]$: Konzentration der aktiven Spezies zum Zeitpunkt t	[mol·L ⁻¹]
k'_p	: $k_p \cdot [Al]^y \cdot [Ethen]^z$	[(mol·L ⁻¹) ^{y+z} ·s ⁻¹]

Ausgehend von Gleichung 4.22 können nun Reaktionsgeschwindigkeiten der Deaktivierung, die erster bzw. zweiter Ordnung bezüglich der aktiven Zentren sind, beschrieben werden (Gleichungen 4.24 und 4.26).

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt:

$$\begin{aligned} \ln[C^*(t)] &= \ln[C^*]_0 - k_{d1} \cdot t \\ \Rightarrow [C^*(t)] &= [C^*]_0 \cdot e^{-k_{d1} \cdot t} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Substituiert in 4.22 erhält man:

$$\begin{aligned} v_p(t) &= k'_p \cdot [C^*]_0 \cdot e^{-k_{d1} \cdot t} \\ \Rightarrow v_p(t) &= v_{p0} \cdot e^{-k_{d1} \cdot t} \end{aligned} \quad (4.24)$$

$[C^*]_0$: Konzentration der aktiven Spezies (bei $t=0$)	[mol·L ⁻¹]
k_{d1}	: Geschwindigkeitskoeffizient für Reaktion 1. Ordnung	[s ⁻¹]
t	: Zeit	[s]
v_{p0}	: Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation (bei $t=0$)	[mol _{Ethen} ·L ⁻¹ ·s ⁻¹]

Für eine Reaktion zweiter Ordnung gilt:

$$\begin{aligned}\frac{1}{[C^*(t)]} &= \frac{1}{[C^*]_0} + k_{d2} \cdot t \\ \Rightarrow [C^*(t)] &= \frac{1}{\frac{1}{[C^*]_0} + k_{d2} \cdot t}\end{aligned}\quad (4.25)$$

Substituiert in Gleichung 4.22 erhält man:

$$\begin{aligned}v_p(t) &= k_p' \cdot \frac{1}{\frac{1}{[C^*]_0} + k_{d2} \cdot t} \\ \Rightarrow v_p(t) &= \frac{1}{\frac{1}{v_{p0}} + k_{d2}' \cdot t}\end{aligned}\quad (4.26)$$

$[C^*]_0$: Konzentration der aktiven Spezies (bei $t=0$)	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
k_{d2}'	: Geschwindigkeitskoeffizient für Reaktion 2. Ordnung	$[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}]$
t	: Zeit	$[\text{s}]$
v_{p0}	: Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation (bei $t=0$)	$[\text{mol}_{\text{Ethen}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

Durch Umformen der Gleichungen 4.24 und 4.26 in 4.27 bzw. 4.28 können die Geschwindigkeitskoeffizienten und Anfangsgeschwindigkeiten für die Reaktionsordnungen Eins bzw. Zwei durch graphische Auftragung ermittelt werden.

$$\ln(v_p(t)) = \ln(v_{p0}) - k_{d1} \cdot t \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{v_p(t)} = \frac{1}{v_{p0}} + k_{d2}' \cdot t \quad (4.28)$$

Für die Ermittlung der richtigen Reaktionsordnung der Deaktivierung gilt, daß sich für die Deaktivierungskoeffizienten k_{d1} bzw. k_{d2}' ein konstanter, von der Zeit und der Anfangskonzentration $[C^*]_0$ unabhängiger Wert ergeben muß [189].

5 Ternäre Katalysatorsysteme

Wie im folgenden gezeigt wird, läßt sich die Deaktivierung aller untersuchten, *ternär* aktivierten Metallocene nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich des Katalysators beschreiben. Eine Zusammenstellung aller Meßergebnisse findet sich im Anhang C. Die Berechnung nach erster Ordnung erbrachte für alle Katalysatoren und alle untersuchten Temperaturen sehr gute Übereinstimmungen. Bei einigen Katalysatoren konnte im niedrigen Temperaturbereich die Deaktivierung auch nach zweiter Ordnung beschrieben werden.

In Tabelle 5.1 werden die Ergebnisse der Berechnungen für die beiden Katalysatoren **3** und **7**, deren Deaktivierung ausschließlich nach erster Ordnung beschrieben werden kann, vorgestellt.

Tabelle 5.1: Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung von **3** und **7**.

Katalysator	Temperatur [°C]	Konzentration ·10 ⁷ [mol·L ⁻¹]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	k'_{d2} [L·mol ⁻¹]
3	100	30,0	6,0	2,6
	100	24,0	6,0	4,8
	130	30,0	19,7	7,7
	130	20,0	23,4	84,4
	140	35,0	28,6	40,0
	140	35,0	27,7	4,2
7	110	3,0	10,2	88,0
	110	9,2	10,1	2,3
	140	13,0	60,1	82,1
	140	7,0	63,8	13,2

Es geht deutlich hervor, daß eine Auswertung nach erster Ordnung sehr gute Übereinstimmungen der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt. Die Ergebnisse nach Auswertung erster Ordnung sind, wie in Abschnitt 4.7.2 gefordert, unabhängig von der Anfangskonzentration des Katalysators. Der Fehler bei einer Auswertung nach zweiter Ordnung ist zum Teil erheblich, so daß der Verlauf der Deaktivierung bezogen auf die Katalysatorkonzentration für die beiden Metallocene **3** und **7** ausschließlich mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann.

Für die übrigen untersuchten Metallocene kann mindestens bei einer der gemessenen Temperatur auch ein Verlauf nach zweiter Ordnung beschrieben werden. Tabelle 5.2 zeigt die Berechnungen der Deaktivierungskoeffizienten für die Katalysatoren **1**, **6** und **8**. Wobei Messungen, deren Deaktivierungsverlauf sowohl nach erster als auch nach zweiter Ordnung beschrieben werden kann, zur Übersicht grau hinterlegt dargestellt sind.

Tabelle 5.2: Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung von **1**, **6** und **8**.

Katalysator	Temperatur [°C]	Konzentration ·10 ⁷ [mol·L ⁻¹]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	k'_{d2} [L·mol ⁻¹]
1	100	12,0	10,9	1,23
	100	12,1	13,4	1,76
	100	11,9	14,6	0,94
	120	14,1	30,1	12,9
	120	15,2	27,3	14,3
6	100	4,0	5,7	1,7
	100	4,0	5,5	1,7
	120	8,0	10,5	2,6
	120	6,0	10,9	2,0
	130	6,0	12,4	1,5
	130	8,0	12,9	3,8
	140	8,0	15,4	7,1
	140	5,6	15,1	1,7
8	100	10,0	29,1	13,9
	100	10,0	31,0	16,0
	120	8,0	67,5	53,4
	120	10,0	61,2	85,4

Aus den Ergebnissen der Tabelle 5.2 ergibt sich, daß vor allem bei niedrigen Temperaturen eine Beschreibung mit Hilfe beider Zeitgesetze möglich ist. Dies ist jedoch kein zwangsläufiges Ergebnis, wie anhand der beiden Katalysatoren **4** und **5** gezeigt werden soll (Tabelle 5.3). Beide Metallocene sind strukturell eng verwandt, so daß sich hieraus ähnliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Deaktivierungsverläufe ergeben sollten.

Tabelle 5.3: Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung von **4** und **5**.

Katalysator	Temperatur [°C]	Konzentration $\cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	k'_{d2} [L·mol ⁻¹]
4	100	5,0	7,6	2,7
	100	6,0	7,2	2,6
	120	6,2	13,2	6,1
	140	7,5	23,5	9,2
	140	8,9	24,6	2,4
5	100	8,1	7,0	1,3
	100	7,5	7,2	6,7
	120	8,5	13,0	7,1
	120	7,6	13,7	2,0
	140	11,2	26,4	12,9
	140	8,5	25,0	10,9

Die Beschreibung einer Deaktivierung nach zweiter Ordnung ist bei 100 °C jedoch nur bei **4** möglich. Für **5** hingegen läßt sich bei 140 °C eine Reaktion zweiter Ordnung beschreiben, so daß man keineswegs von einer Tendenz zum Wechsel der Reaktionsordnung von Zwei nach Eins mit steigender Temperatur sprechen kann. Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung sprechen aufgrund ihrer sehr guten Übereinstimmung vielmehr dafür, daß die Deaktivierung stets erster Ordnung erfolgt.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen anhand der Deaktivierung von Katalysator 4 die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten bei 100 bzw. 140 °C. Für die Auswertung nach erster Ordnung wurde der Logarithmus von v_p gegen die Zeit aufgetragen (linke Ordinatenachse) für eine Deaktivierungsreaktion nach zweiter Ordnung entsprechend $\frac{1}{v_p}$ gegen t (rechte Ordinatenachse). Zeigt sich in Abbildung 5.1 noch eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei einer Berechnung nach zweiter Ordnung, so verdeutlicht Abbildung 5.2, daß bei 140 °C eine Beschreibung der Deaktivierung nur noch nach erster Ordnung möglich ist.

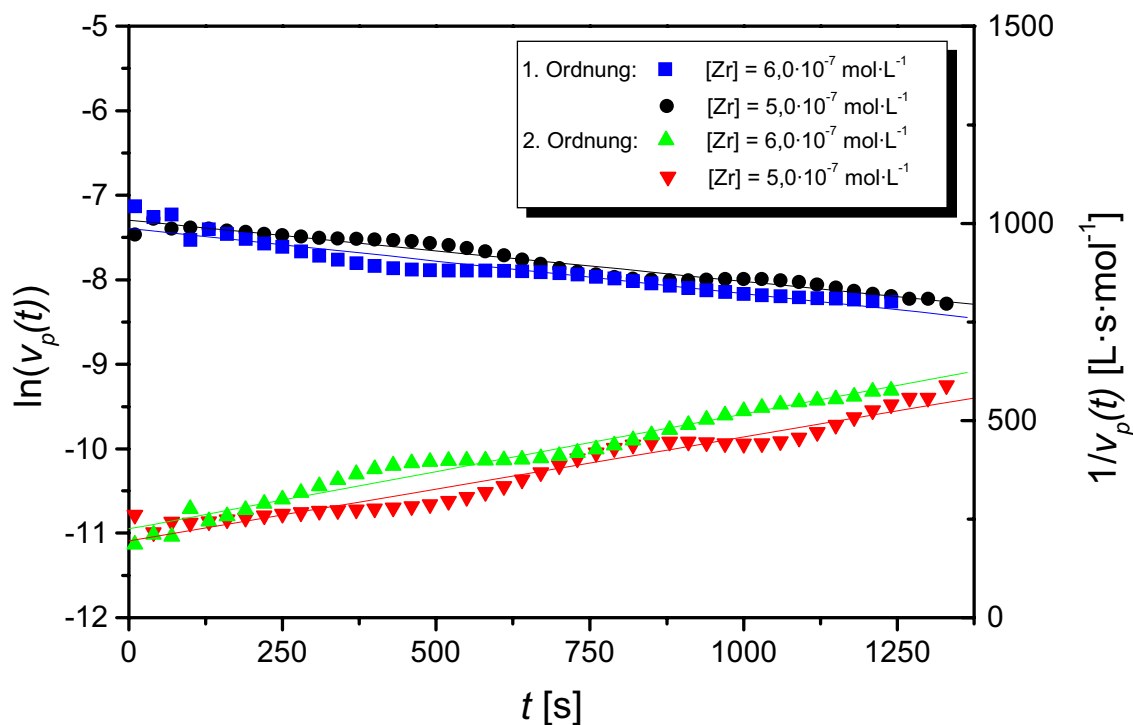


Abbildung 5.1: Bestimmung der Deaktivierungskoeffizienten von 4 bei 100 °C.

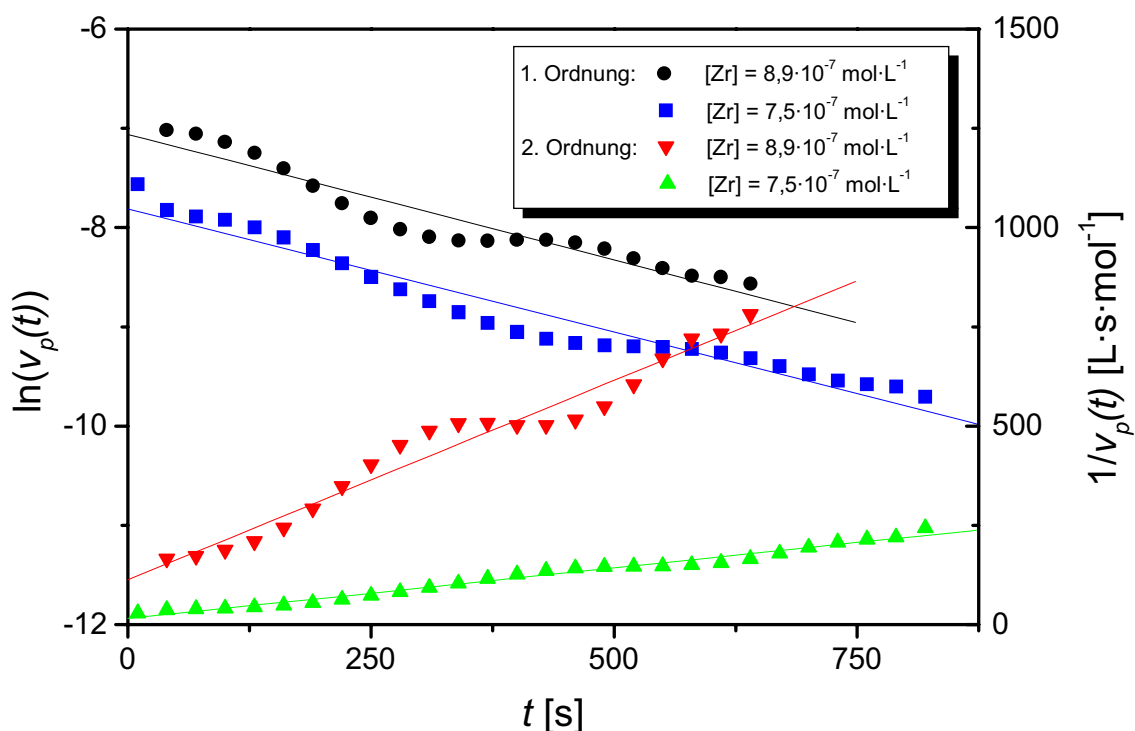


Abbildung 5.2: Bestimmung der Deaktivierungskoeffizienten von **4** bei 140 °C.

5.1 Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung

Wie aus den Tabellen des vorhergehenden Abschnitts 5 hervorgeht, konnte bei allen untersuchten Katalysatorsystemen eine Zunahme der Deaktivierungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur festgestellt werden. Bis 120 °C konnten für alle Systeme Geschwindigkeitskoeffizienten und Halbwertszeiten ermittelt werden. Katalysator **8** deaktivierte bei höheren Temperaturen zu schnell, um verwertbare Meßergebnisse zu erhalten. Das unsubstituierte Zirkonocen **1** konnte bis zu einer Temperatur von 130 °C untersucht werden. Bis 140 °C konnten von den Katalysatoren **2** und **7**, bis 150 °C von **3**, **4**, **5** und **6** Daten ermittelt werden.

Durch Einführen der Halbwertszeit erhält man einen anschaulichen, gut zu vergleichenden Wert über die thermische Stabilität der eingesetzten Katalysatoren. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt für die Halbwertszeit Gleichung 5.1.

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_{d1}} \quad (5.1)$$

τ : Halbwertszeit

[s]

Wie bereits erwähnt nimmt die Geschwindigkeit der Deaktivierungsreaktion mit steigender Temperatur zu. Um bei höheren Temperaturen noch ausreichende Aktivitäten zu erzielen, ist es daher erforderlich die Konzentrationen der eingesetzten Metallocene zu erhöhen. Die Konzentration hat, wie in Abschnitt 4.7.2 beschrieben, jedoch keinen Einfluß auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Deaktivierung (k_{d1}), so daß eine Auswertung der gemessenen Daten unabhängig von der Katalysatorkonzentration erfolgen kann.

Aus Abbildung 5.3 kann der Verlauf der Deaktivierung des Katalysators **1** bei den verschiedenen untersuchten Temperaturen entnommen werden.

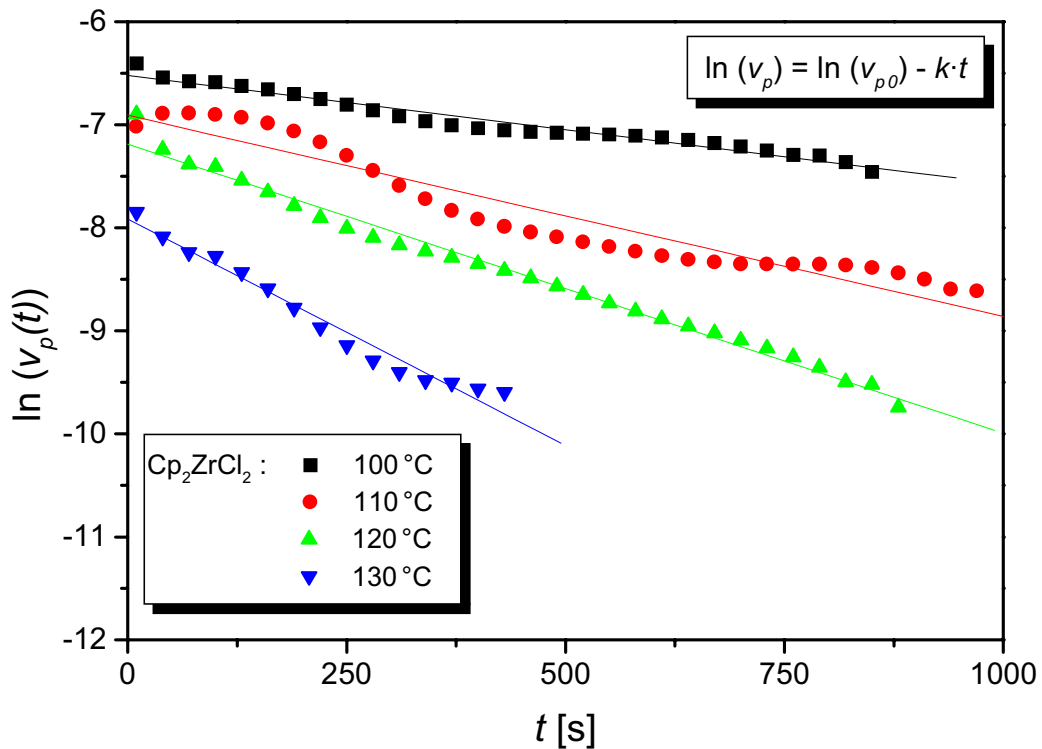


Abbildung 5.3: Polymerisationsverlauf mit Katalysator **1** bei verschiedenen Temperaturen.

Anhand der Kurvenverläufe wird die Zunahme der Deaktivierungsgeschwindigkeit mit steigenden Temperaturen deutlich. Liegt die Halbwertszeit des Systems bei 100 °C noch durchschnittlich bei etwa 9 min, erreicht sie bei 130 °C nur noch ein Viertel dieses Wertes (Tabelle C.1). Bei Temperaturen über 130 °C konnten aufgrund der schnellen Deaktivierung keine kinetischen Daten mehr bestimmt werden. Kinetische Daten des Katalysators **2** wurden bereits von *Wieczorek* ermittelt und werden hier zum Vergleich mit den übrigen Katalysatorsystemen herangezogen [53]. Tabelle C.2 faßt die Ergebnisse der Messungen von *Wieczorek* zusammen. Als dritter Vertreter der unverbrückten Metallocene wurde Katalysator **3** untersucht. Bei diesem war es möglich den Verlauf der Deaktivierung bis zu einer Temperatur von 150 °C zu verfolgen (Tabelle C.3).

Vergleicht man die erhaltenen Halbwertszeiten bzw. Geschwindigkeitskoeffizienten der unverbrückten Katalysatoren **1-3**, läßt sich ein Trend dahingehend erkennen, daß die Stabilität vom Unsubstituierten zu den substituierten Metallocenen hin zunimmt. **1** weist die geringsten Halbwertszeiten auf. Katalysator **2**, der einen *n*-Butyl-Substituenten trägt, bewegt sich in den Halbwertszeiten zwischen **1** und **3**. Das Metallocen **3** mit dem voluminösen Rest $\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ besitzt die höchste Stabilität im untersuchten Temperaturbereich (Abbildung 5.4).

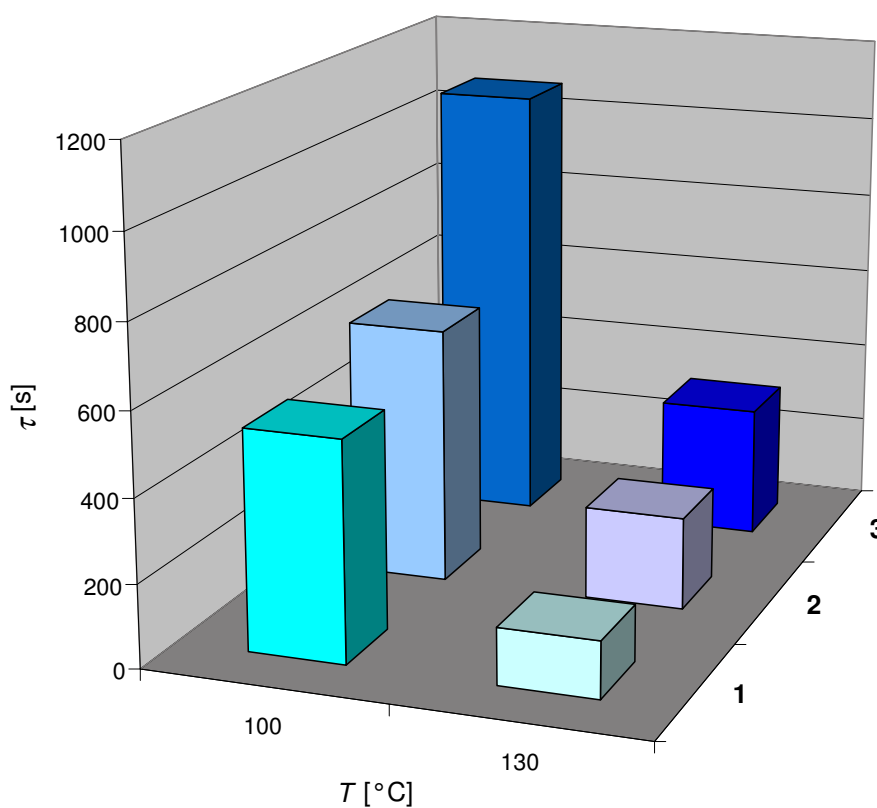


Abbildung 5.4: Vergleich der Halbwertszeiten der Katalysatoren **1**, **2** und **3** bei 100 und 130°C.

Ausgehend von den in Abschnitt 4.7.1 aufgeführten möglichen Deaktivierungsreaktionen ergibt sich folgendes Bild:

Die Bildung homonuklearer Addukte ist aufgrund der gefundenen Deaktivierungskinetiken auszuschließen, da diese einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration folgen müßte. Grund dafür kann die niedrige Konzentration des Katalysators im Reaktor sein.

Eine Bildung heterodinuklearer Addukte mit dem Aluminiumalkyl kann nicht ausgeschlossen werden. Frühere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Tendenz zur Bildung solcher Komplexe mit steigender Temperatur abnimmt und somit keine Erklärung für die Beschleunigung der Deaktivierung mit steigender Temperatur ergibt [167].

Die Tendenz zur irreversiblen Bildung dinuklearer Komplexe durch α - oder β -Aktivierung spiegelt sich in der gefundenen Reihenfolge der Halbwertszeiten wider. Das unsubstituierte Metallocen **1** sollte demnach die größte Veranlagung zur Bildung dinuklearer Komplexe haben, weil es sterisch am wenigsten gehindert ist. Das *n*-Butylsubstituierte Metallocen **2** zeigt erwartungsgemäß höhere Halbwertszeiten, da eine Komplexbildung durch den Substituenten erschwert wird. Der sterisch anspruchsvolle Substituent $\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ von **3** schließlich stabilisiert den Katalysator noch besser gegen eine Deaktivierung durch intramolekulare Komplexierung. Die Halbwertszeiten sind daher auch die höchsten aller untersuchten unverbrückten Metallocene.

Durch die Einführung eines Brückensubstituenten kann eine Stabilisierung der Katalysatorsysteme erfolgen. So zeigt das Metallocen **4** gegenüber **1** vor allem bei erhöhten Temperaturen deutlich höhere Halbwertszeiten (Tabelle C.4).

Abbildung 5.5 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Halbwertszeit der beiden Katalysatoren **1** und **4**. Anhand der Halbwertszeiten läßt sich die Stabilisierung durch den Einbau des Brückensubstituenten SiMe_2 erkennen. Bei 100°C weist das *ansa*-Metallocen **4** gegenüber **1** bereits eine um etwa 70 % höhere Halbwertszeit auf. Die starke Abnahme der Halbwertszeit von **1** manifestiert sich nicht zuletzt darin, daß von diesem nur bis 130°C Messungen zur Kinetik durchgeführt werden konnten. Bei höheren Temperaturen erfolgte die Deaktivierung zu rasch, um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten.

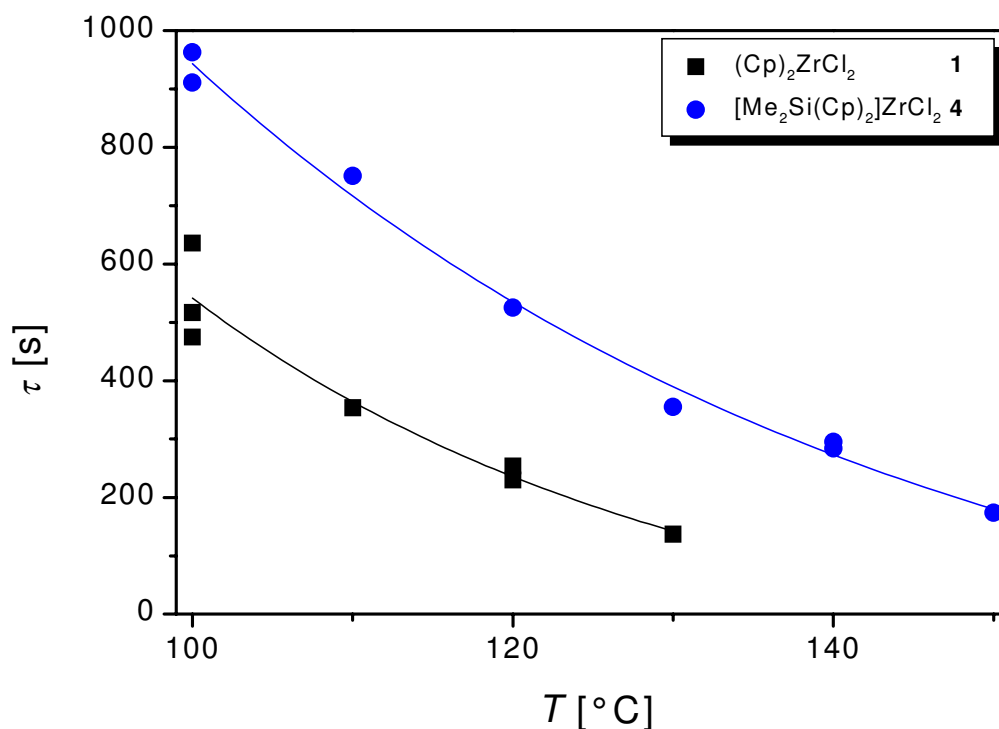


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten von **1** und **4**.

Bei den *ansa*-Metallocenen kann anders als bei den unverbrückten Vertretern keine CH-Aktivierung der Cp-gebundenen Wasserstoffatome, wie sie Marks für hohe Temperaturen bereits beschrieben hat, stattfinden [175]. Weiterhin ist der Verlust eines Cp-Rings bei unverbrückten Metallocenen unter hohen Temperaturen, z.B. in einer Ligandenaustauschreaktion denkbar. Daraus entstehende Halbsandwichverbin-

dungen sind ihrerseits für weitere Deaktivierungsreaktionen besser zugänglich [50]. *Ansa*-Metallocene können diese Art der Deaktivierung nicht eingehen und sind daher auch diesbezüglich stabiler als unverbrückte Metallocene. Dies spiegelt sich erwartungsgemäß vor allem in den bei hohen Temperaturen ermittelten Werten wider. Die unverbrückten Metallocene deaktivieren zunehmend schneller als die verbrückten, so daß ein nicht unerheblicher Einfluß der obengenannten Reaktionen auf die Deaktivierung anzunehmen ist.

Die Substitution der Cp-Ringe durch Indenyl-Gruppen zeigt innerhalb der mit SiMe₂-verbrückten Metallocene **4** und **5** nur eine geringe Änderung der Deaktivierungsgeschwindigkeiten. Die Halbwertszeiten des Indenylzirkonocens **5** liegen im gesamten untersuchten Temperaturintervall etwa im Bereich des analog verbrückten Metallocens **4** (Tabelle C.5).

Das gemischte Metallocen **6**, das aus einem Cyclopentadienyl- und einem Fluorenyl-Substituenten aufgebaut ist, weist darüberhinaus noch eine Verbrückung mit einer voluminösen Diphenylmethylen-Gruppe auf. Es hat sich gezeigt, daß dieses *ansa*-Metallocen über den untersuchten Temperaturbereich, die größte Stabilität aufweist. Die Halbwertszeiten bewegen sich zwischen etwa 20,5 min bei 100 °C und noch knapp 5 min bei 150 °C (Tabelle C.6).

Bei Metallocen **7** findet sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung. Tabelle C.7 zeigt die ermittelten Werte. Bis 110 °C bewegt sich die Halbwertszeiten von **7** mit 19,2 min bzw. 11,4 min noch im Rahmen der *ansa*-Metallocene **4-6**. Mit steigender Temperatur jedoch nimmt die Halbwertszeit rapide ab und liegt bei 140 °C unter 2 min. Abbildung 5.6 verdeutlicht den Temperatureinfluß auf die Halbwertszeiten der Metallocene **4-7**.

Die Einführung der Donorfunktion innerhalb der Brücke des Metallocens führt also mit steigenden Polymerisationstemperaturen zu einer zunehmend schneller verlaufenden Deaktivierung. Der stabilisierende Effekt einer Verbrückung, wie er beispielsweise durch Einführen einer SiMe₂-Gruppe auftritt, zeigt sich also nur im niedrigen untersuchten Temperaturbereich.

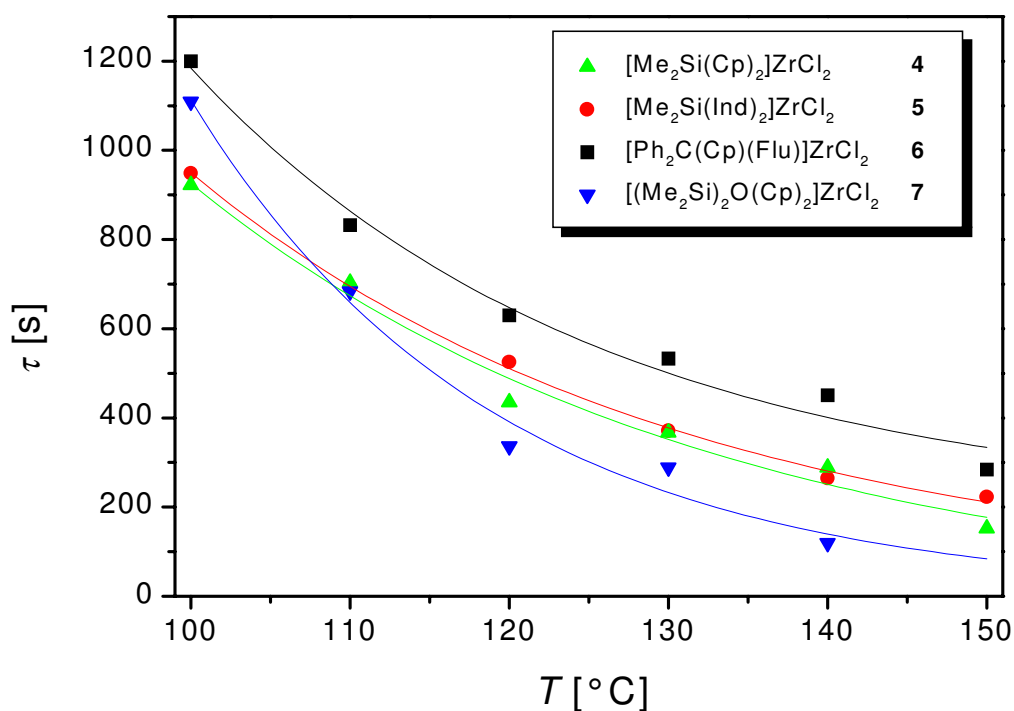


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten von **4-7**.

Völlig anders verhält sich das über den Brückensubstituenten donorfunktionalisierte Zirkonocen **8**. Dieses vollzieht bereits bei 100 °C eine rasche Deaktivierung. Bei 120 °C liegt die Halbwertszeit bereits unter 2 min, und in Versuchen bei 130 °C konnte für **8** keine nennenswerte Aktivität mehr gefunden werden (Tabelle C.8).

Abbildung 5.7 zeigt einen Vergleich der Halbwertszeiten von **4** und **8**. Der Austausch einer Methylgruppe des Siliziumbrückenatoms gegen den Substituenten -CH₂(2-MeO-3-Me-Ph) führt demnach zu einer signifikanten Schwächung des Systems. Dies widerspricht den Erwartungen, daß Lewisbasen im Ligandensystem durch intramolekulare Koordination eine Stabilisierung des Komplexes bewirken und somit der Selbstzersetzung entgegenwirken können [175].

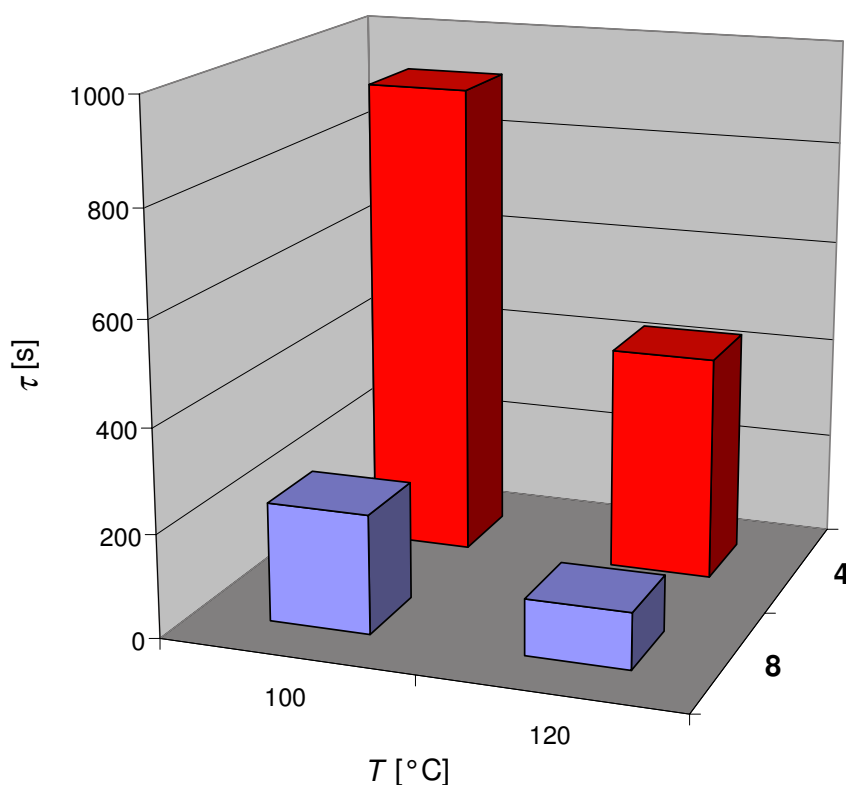


Abbildung 5.7: Vergleich der Halbwertszeiten von **4** und **8** bei 100 bzw. 120 °C.

Versuche mit dem verwandten [(2-MeO-3-Me-Bz)₂Si(Cp)₂]ZrCl₂ bei 100 °C führten zu gleichen Ergebnissen, so daß auf Untersuchungen bei höheren Temperaturen verzichtet wurde.

Intramolekulare CH-Aktivierungsreaktionen von *N*-Methyl-Gruppen sind bekannt [190]. Eine CH-Aktivierung der Methoxy-Gruppe innerhalb des Brückensubstituenten kann daher nicht ausgeschlossen werden. Durch derartige Reaktionen entstehende m-CH₂-verbrückte Spezies weisen nur sehr geringe oder keine Polymerisationsaktivitäten auf. Daneben wurden Reaktionen des Donorliganden mit dem Aluminiumalkyl, die zu unlöslichen, inaktiven Verbindungen führen, bereits beschrieben [191].

5.2 Aktivierungsenergie der Deaktivierung

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgte nach *Arrhenius*:

$$k_{d1} = A_d \cdot e^{-\frac{E_{A,d}}{RT}} \quad (5.2)$$

A_d	$: \text{Präexponentieller Faktor der Deaktivierung}$	$[\text{s}^{-1}]$
$E_{A,d}$	$: \text{Aktivierungsenergie der Deaktivierung}$	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Die Aktivierungsenergie ist ein Maß zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Deaktivierungsreaktion. Tabelle 5.4 zeigt die ermittelten Aktivierungsenergien der Deaktivierungsreaktionen für die untersuchten Systeme **1-7**. Vom System **8** wurde wegen des zu geringen auswertbaren Temperaturintervalls keine Aktivierungsenergie bestimmt.

Tabelle 5.4: Aktivierungsenergie, Fehlerabschätzung und präexponentieller Faktor der *ternär* aktivierten Katalysatoren **1-7**.

Katalysator	$E_{A,d}$ [kJ·mol ⁻¹]	Fehler [%]	A_d [s ⁻¹]
1	53.5 ^a	± 23	40000
2	48.2 ^b	± 20	6500
3	48.3 ^c	± 20	3650
4	42.4 ^c	± 18	628
5	39.7 ^c	± 22	255
6	33.7 ^c	± 30	31
7	71.1 ^b	± 17	530000

Temperaturbereich:

^a 100 - 130 °C.

^b 100 - 140 °C.

^c 100 - 150 °C.

Die angegebenen Werte für den präexponentiellen Faktor A_d der jeweiligen Katalysatorsysteme können nur Richtwerte zum Vergleich der Systeme untereinander sein. Die Schwankungsbreite der Werte ist erheblich.

Stellt man eine Reihenfolge der Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung auf, so zeigt sich, daß - ausgenommen **7** - die *ansa*-Metallocene gegenüber den unverbrückten Metallocenen die geringeren Aktivierungsenergien aufweisen: **1** < **2** ≈ **3** < **4** ≈ **5** < **6** < **7**

Vergleicht man die Auftragung $\ln(k_{d1})$ gegen $\frac{1}{T}$ für die drei unverbrückten Metallocene **1-3**, ergibt sich die größte Steigung für die Meßergebnisse von **1**. Die Aktivierungsenergie für dessen Deaktivierung wurde zu $53,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt. Die ermittelten Geradensteigungen aus den Untersuchungen der beiden anderen Metallocene **2** und **3** hingegen, sind nahezu identisch. Die Aktivierungsenergien betragen $48,2$ (**2**) bzw. $48,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3**) (Abbildung 5.8).

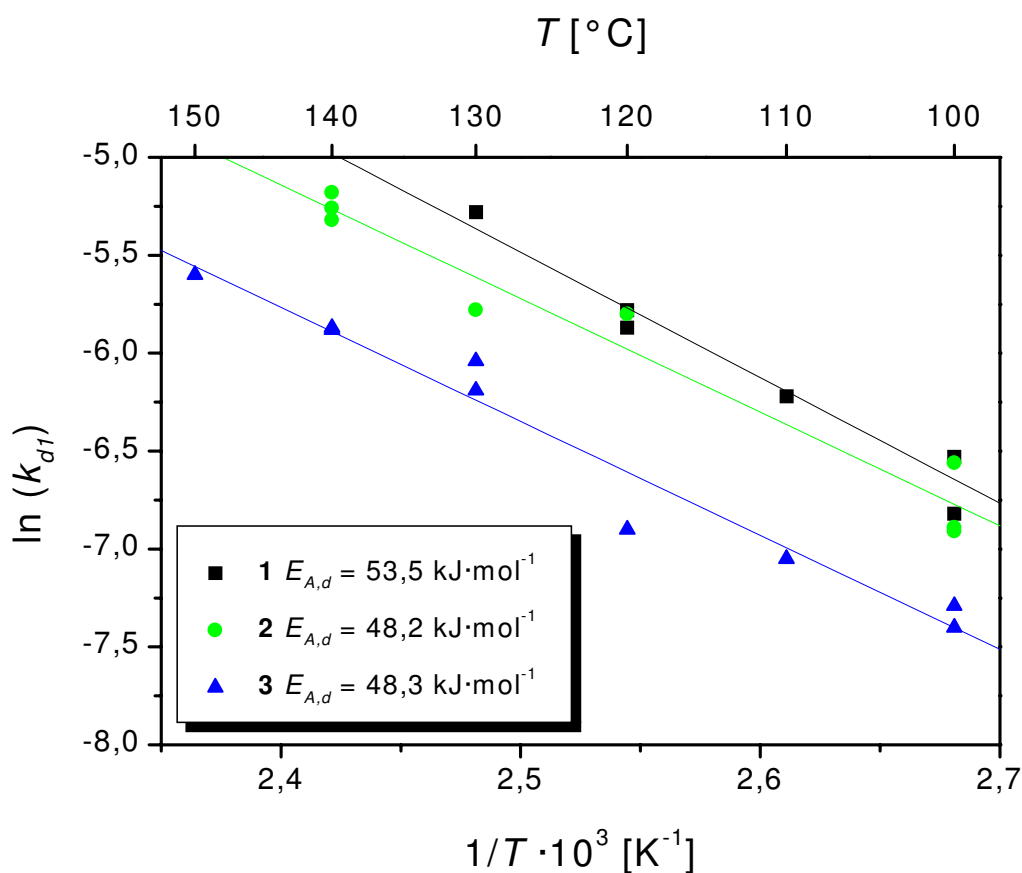


Abbildung 5.8: Vergleich der Aktivierungsenergien der Metallocene **1-3**.

Weiterhin kann man über den Achsenabschnitt und der Beziehung $\tau = \frac{\ln 2}{k_d}$ anhand der Lage der Kurven die unterschiedlichen Halbwertszeiten der Systeme entnehmen. So zeigt **3** deutlich höhere Halbwertszeiten als **2**. Die Temperaturabhängigkeit der Deaktivierungsreaktion von **3** entspricht aber in etwa derjenigen von **2**. Das Zirkonocen **1** zeigt über den gesamten Temperaturbereich die geringsten Halbwertszeiten und die stärkste Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung. D. h., mit zunehmender Temperatur verläuft die Deaktivierung von **1** auch zunehmend schneller gegenüber den Katalysatoren **2** und **3**.

Abbildung 5.9 zeigt den Vergleich der Aktivierungsenergien für die verbrückten Katalysatorsysteme **4-6**. Die beiden SiMe_2 -verbrückten Metallocene **4** und **5** weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu gleiche Werte für die Aktivierungsenergie der Deaktivierung auf. Die Aktivierungsenergie von **4** liegt bei $42,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die des analog verbrückten Bisindenyl-Metallocens **5** beträgt $39,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

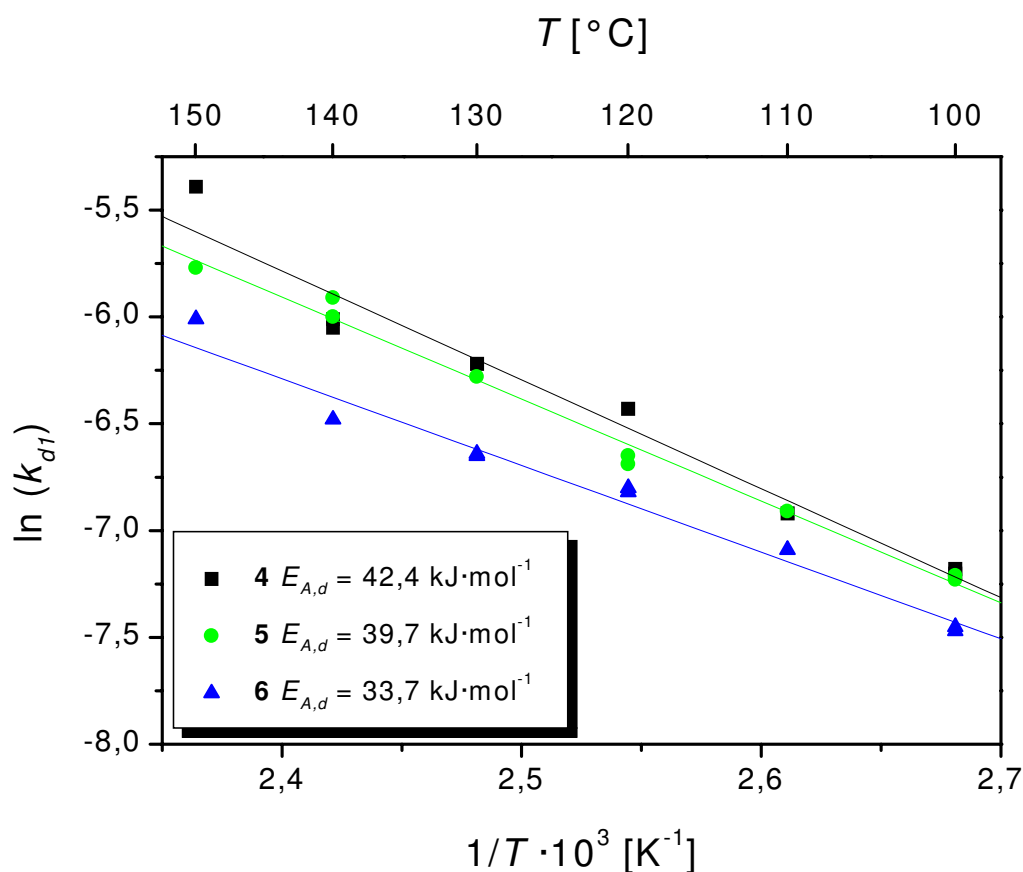


Abbildung 5.9: Vergleich der Aktivierungsenergien der *ansa*-Metallocene **4-6**.

Das *ansa*-Metallocen **6** zeigt, neben den höchsten Halbwertszeiten im gesamten Temperaturbereich, auch die geringste Abhängigkeit der Deaktivierungsgeschwindigkeit von der Temperatur. Dies spiegelt sich in der niedrigen Aktivierungsenergie von $33,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wider. Der Katalysator **6** ist also im Hinblick auf geringe Deaktivierungstendenzen über den untersuchten Temperaturbereich das beste System.

Vergleicht man die beiden Metallocene **1** und **4**, die sich durch den Einbau des Brückensubstituenten SiMe_2 unterscheiden, kann man deutlich die damit einhergehende Stabilisierung des Katalysatorsystems erkennen (Abbildung 5.10). Dies ist zum einen an den erhöhten Halbwertszeiten abzulesen, zum anderen an der niedrigeren Aktivierungsenergie von **4**. Die Deaktivierungsreaktion wird durch das Vorhandensein des Brückensubstituenten also mit steigender Temperatur weit weniger beschleunigt. Dies ist ein weiteres Indiz für die verstärkte CH-Aktivierung der Cp-gebundenen Wasserstoffatome und des Auftretens von Ligandenaustauschreaktionen unter Verlust eines Cp-Rings bei hohen Temperaturen.

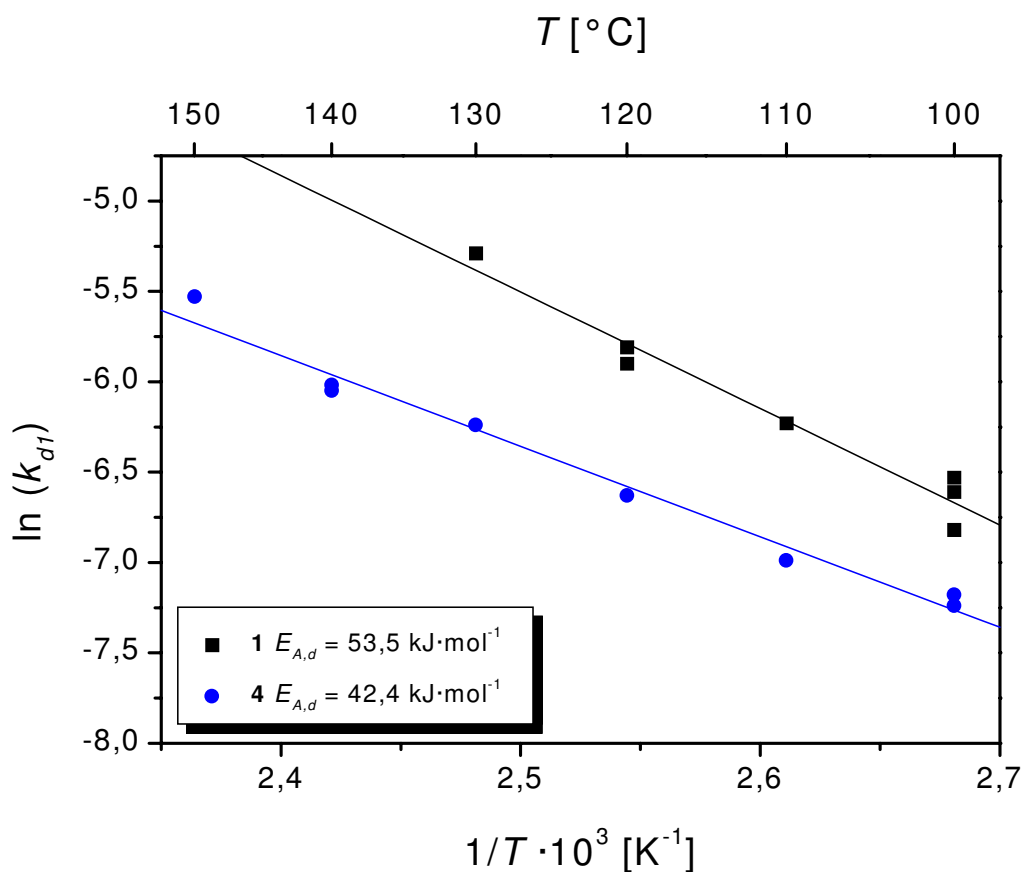


Abbildung 5.10: Einfluß der Verbrückung auf die Aktivierungsenergie.

Metalocen **7** weist eine extreme Abhängigkeit der Deaktivierung von der Temperatur auf, die in Abbildung 5.11 verdeutlicht werden soll. Liegt die Halbwertszeit des Systems bei 100 °C noch ungefähr im Bereich der des Katalysators **6**, so fällt sie mit steigender Temperatur drastisch ab. Bei 140 °C entspricht sie nur noch etwa derjenigen des unverbrückten *n*-Butyl-substituierten Metallocens **2**. Dieser Befund führt zu der ungewöhnlich hohen Aktivierungsenergie der Deaktivierung von 71,1 kJ·mol⁻¹. Diese ist etwa um den Faktor 2 höher als für die übrigen untersuchten *ansa*-Metalloocene und etwa um das 0,5-fache höher als die ermittelten Aktivierungsenergien der unsubstituierten Katalysatoren.

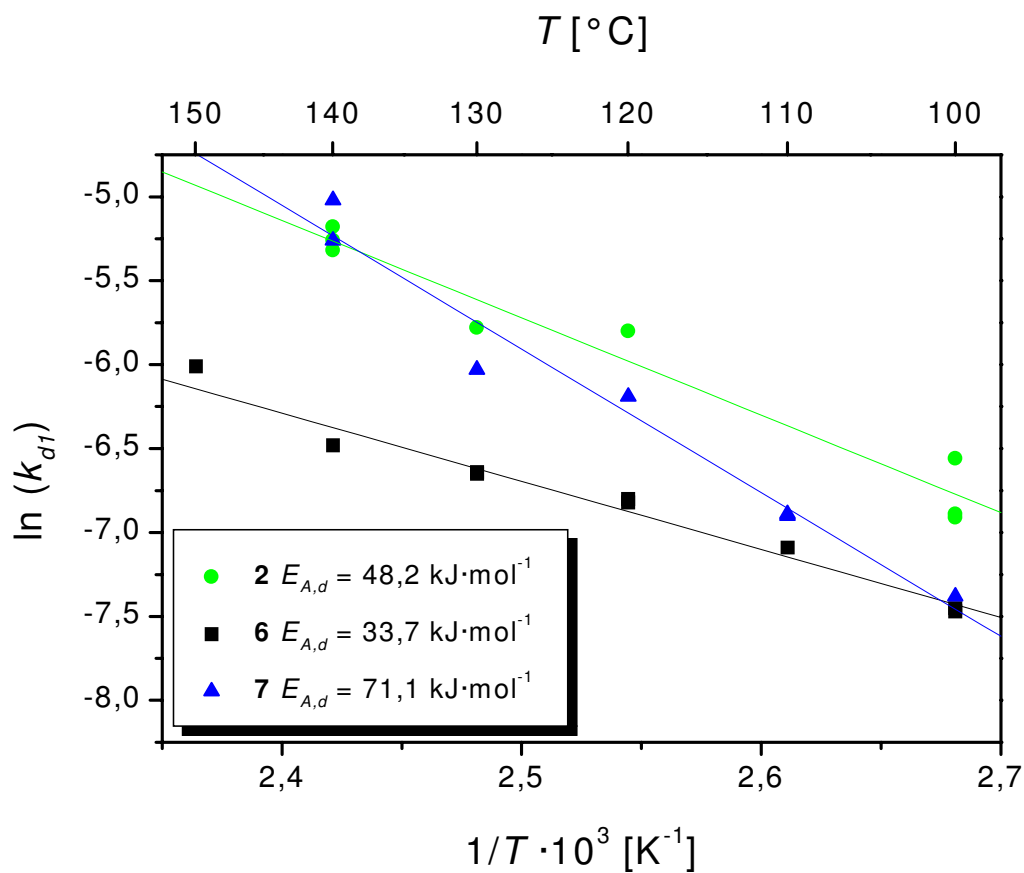


Abbildung 5.11: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von **7** mit **2** und **6**.

Mit Hilfe der aus der *Arrheniusgleichung* (5.2) erhaltenen Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der einzelnen Metallocene ist es möglich die Polymerisationsverläufe über die gemessenen Temperaturen hinaus zu simulieren.

Durch Einführung einer normierten Polymerisationsgeschwindigkeit (Gleichung 5.3) können die simulierten Polymerisationsverläufe mit den gemessenen verglichen werden.

$$\frac{v_p(t)}{v_{p0}} = e^{-k_{d1} \cdot t} \quad (5.3)$$

Die beiden Abbildungen 5.12 und 5.13 spiegeln in den gemessenen und den simulierten Polymerisationsverläufen der Katalysatoren **1** und **6** deren thermische Stabilität wider.

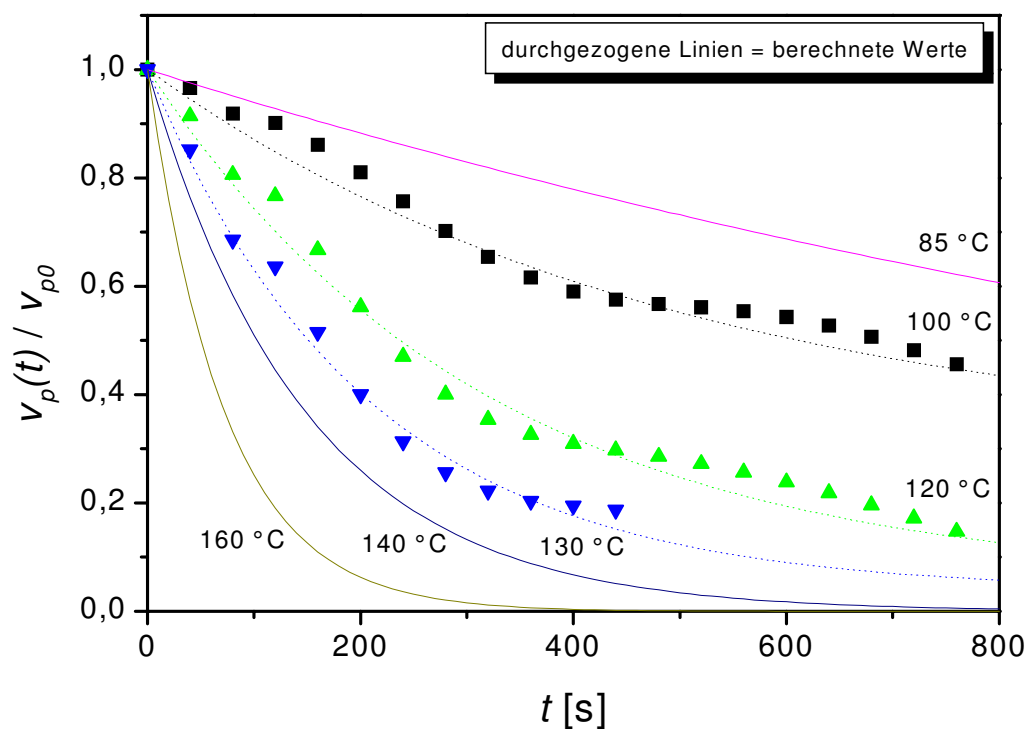
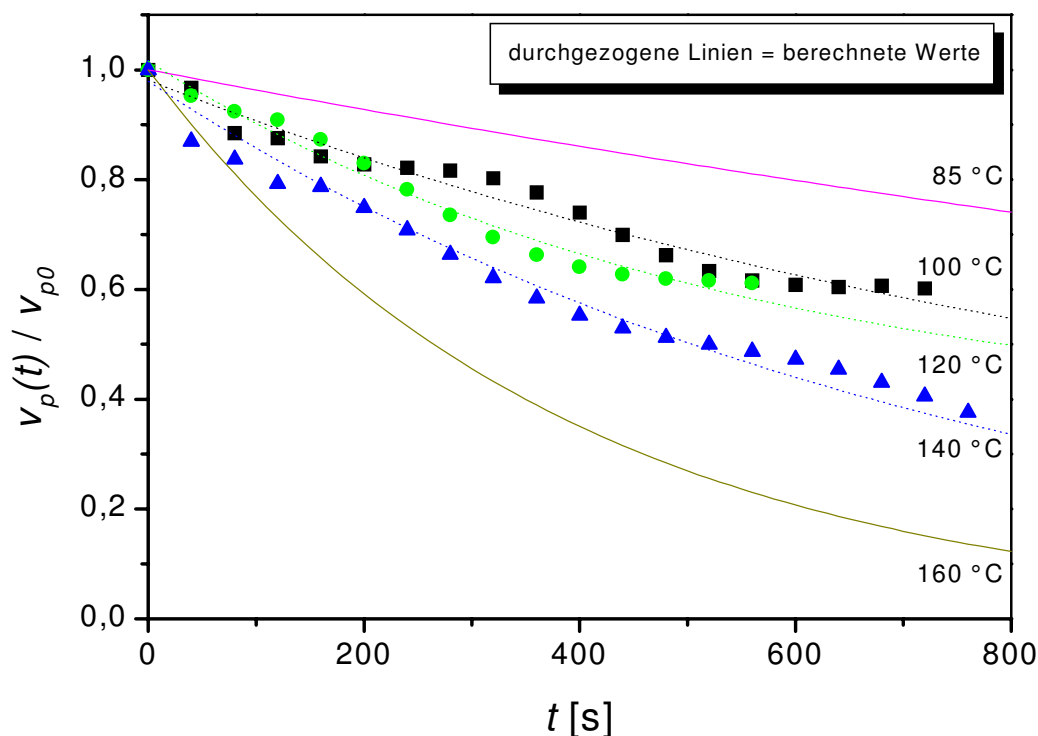


Abbildung 5.12: Simulation der Polymerisationsverläufe von **1**.

Abbildung 5.13: Simulation der Polymerisationsverläufe von **6**.

Simulationen bei niedrigeren Temperaturen können das Ausfallen des Polymers, mit dem bei etwa 83 °C zu rechnen ist (Abschnitt 4.2.2), und das ebenfalls einen Einfluß auf die Deaktivierung hat, selbstverständlich nicht mitberücksichtigen. Deshalb wurde als untere Grenze für die Simulationen eine Temperatur von 85 °C gewählt. Bei dieser Temperatur verläuft die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit über die Polymerisationszeit für beide Systeme nahezu linear. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt innerhalb von 800 s bei Metalloccen **1** um etwa 40 %, bei **6** um 26 % ab. Mit steigenden Temperaturen zeigt sich die bessere Thermostabilität von **6** gegenüber **1** immer deutlicher. Während das Metalloccen **1** bei 140 °C nach 800 s und bei 160 °C schon nach 400 s vollständig deaktiviert, liegt die Polymerisationsgeschwindigkeit von **6** bei diesen Temperaturen nach 800 s noch bei 35 % bzw. 12 % der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit.

6 MAO aktivierte Katalysatorsysteme

Wie schon für die *ternär* aktivierten Systeme wurde zunächst die Reaktionsordnung der Deaktivierung ermittelt. Es hat sich gezeigt, daß auch im Falle der Aktivierung mit MAO die Beschreibung der Deaktivierung nach einem Zeitgesetz erster Ordnung geringere Fehler ergibt als ein Gesetz zweiter Ordnung.

Der Einfluß des Cokatalysators MAO auf die Deaktivierungsreaktion wurde an den beiden Katalysatoren **3** und **6** bei 100 °C mit fünf verschiedenen Cokatalysatorkonzentrationen untersucht.

Chien sowie *Fink* haben beschrieben, daß die Polymerisationsaktivität verschiedener Katalysatorsysteme bei $[Al] / [Zr]$ -Verhältnissen zwischen 1000:1 und 10000:1 ein Maximum durchläuft. Bei sehr hohen MAO-Konzentrationen werden wieder geringere Aktivitäten gefunden [161, 192]. Dieser Befund sollte ebenfalls anhand der Meßergebnisse überprüft werden.

Die Ausbeute an PE läßt sich mit Hilfe der folgenden Formel bestimmen:

$$A = \int_{t=0}^{t=t_p} v_p dt \cdot V_{fl} \cdot M_{Ethen} \quad (6.1)$$

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p gilt Gleichung 4.24. Mit Gleichung 6.1 folgt daraus:

$$A = v_{p0} \cdot \int_{t=0}^{t=t_p} e^{(-k_{d1} \cdot t)} dt \cdot V_{fl} \cdot M_{Ethen} \quad (6.2)$$

Nach Integration erhält man die folgende Gleichung zur Berechnung der PE-Ausbeute:

$$A = \frac{v_{p0}}{k_{d1}} \cdot \left(1 - e^{(-k_{d1} \cdot t_p)}\right) \cdot V_{fl} \cdot M_{Ethen} \quad (6.3)$$

A	: Ausbeute PE	[g]
v_{p0}	: Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit	[mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
t_p	: Polymerisationsdauer	[s]
V_{fl}	: Flüssigphasenvolumen (= 0,275 L)	[L]
M_{Ethen}	: Molekulargewicht Ethen	[kg·mol ⁻¹]

In den folgenden beiden Tabellen 6.1 und 6.2 werden die berechneten Ausbeuten den in den Messungen erhaltenen Auswaagen an PE gegenübergestellt.

Tabelle 6.1: Vergleich der berechneten Ausbeute mit der Auswaage an PE von **3**.

[Al] / [Zr]	[Zr] · 10 ⁷ [mol·L ⁻¹]	t_p [s]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	$v_{p0} \cdot 10^4$ [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	Auswaage PE [g]	Ausbeute ber. [g]
2000	14,0	1770	3,65	3,65	3,53	3,67
4000	14,1	1700	3,49	3,49	3,14	3,45
6000	14,2	1460	3,61	9,01	7,31	7,89
8000	14,1	850	2,97	5,99	3,39	3,47
10000	13,8	690	4,05	6,48	2,84	3,01

Tabelle 6.2: Vergleich der berechneten Ausbeute mit der Auswaage an PE von **6**.

[Al] / [Zr]	[Zr] · 10 ⁷ [mol·L ⁻¹]	t_p [s]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	$v_{p0} \cdot 10^4$ [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	Auswaage PE [g]	Ausbeute ber. [g]
2000	14,0	830	2,64	3,16	1,62	1,82
4000	14,1	750	2,77	12,46	6,34	6,51
6000	14,2	860	2,65	16,20	9,08	9,61
8000	14,1	670	2,19	18,43	8,20	8,86
10000	13,8	900	3,14	4,62	2,51	2,79

Für beide Metallocene wird eine gute Übereinstimmung der in den Versuchen ermittelten Ausbeute mit den berechneten Werten gefunden.

Ausgehend von der Ausbeute läßt sich mit Hilfe der Katalysatormenge bzw. Konzentration eine Produktivität berechnen:

$$P = \frac{A}{m_{\text{Zirkonium}}} = \frac{\frac{v_{p0}}{k_{d1}} \cdot \left(1 - e^{(-k_{d1} \cdot t)}\right) \cdot V_{fl} \cdot M_{Ethen}}{m_{\text{Zirkonium}}} \quad (6.4)$$

$$\begin{array}{ll} P & : \text{Produktivität} \quad [\text{kg}_{PE} \cdot \text{g}_{Zr}^{-1}] \\ m_{\text{Zirkonium}} & : \text{Masse des eingesetzten Zirkoniums} \quad [\text{g}] \end{array}$$

Nimmt man für alle Versuche als gemeinsame Basis die vollständige Deaktivierung des Katalysators, dann gilt $t \rightarrow \infty$ und somit vereinfacht sich Gleichung 6.4 zu:

$$P = \frac{\frac{v_{p0}}{k_{d1}} \cdot V_{fl} \cdot M_{Ethen}}{m_{\text{Zirkonium}}} \quad (6.5)$$

In Tabelle 6.3 sind die berechneten Produktivitäten der beiden Metallocene **3** und **6** bei den verschiedenen [Al] / [Zr]-Verhältnissen nach vollständiger Deaktivierung zusammengefaßt.

Tabelle 6.3: Einfluß von [Al] / [Zr] auf Produktivität und Deaktivierung.

[Al] / [Zr]	Metallocen 3		Metallocen 6	
	k_{d1} $\cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	Produktivität $[\text{kg}_{PE} \cdot \text{g}_{Zr}^{-1}]$	k_{d1} $\cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	Produktivität $[\text{kg}_{PE} \cdot \text{g}_{Zr}^{-1}]$
2000	3,65	210	2,64	610
4000	3,49	220	2,77	2750
6000	3,61	540	2,65	3130
8000	2,97	440	2,19	4800
10000	4,05	360	3,14	870

Bezüglich der Produktivitäten findet sich in den vorliegenden Versuchen mit Katalysator **3** ein Maximum bei einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 6000:1. Die Produktivitäten bei $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ 2000:1 und 4000:1 sind nahezu konstant.

Bei $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 2000:1 bis 6000:1 zeigt **3** nahezu gleiche Deaktivierungskoeffizienten. Bei einem Verhältnis von 8000:1 durchläuft die Halbwertszeit des Systems ein Maximum, um bei $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ 10000:1 unterhalb der bei niedrigeren $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnissen gefundenen Werte abzufallen.

Analog zu den Messungen mit Katalysator **3** läßt sich auch beim *ansa*-Metallocen **6** eine Stabilisierung des Systems bei einem Verhältnis von 8000:1 $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ beobachten. Die Berechnung der Produktivitäten ergibt, daß ebenfalls ein Maximum durchlaufen wird. Dieses liegt jedoch bei einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 8000:1. (Tabelle 6.3).

Insgesamt zeigt sich bei beiden untersuchten Katalysatoren die Tendenz, daß bei $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnissen von etwa 8000:1 eine Stabilisierung der Systeme zu verzeichnen ist, die sich mit weiterer Steigerung der Aluminiumkonzentration im Reaktor jedoch umkehrt und zu einer schnelleren Deaktivierung führt.

6.1 Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung

Die nachfolgenden Experimente zur Bestimmung der Deaktivierungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen wurden alle in einem Konzentrationsbereich von 1700:1 bis 6000:1 $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ durchgeführt, da die Ergebnisse der Versuche mit **3** und **6** in diesem Bereich bei 100 °C nur einen geringen Einfluß des Cokatalysators auf die Deaktivierung gezeigt haben.

Verglichen mit den Ergebnissen der *ternären* Aktivierung finden sich bei allen untersuchten Katalysatoren über das gesamte Temperaturintervall deutlich höhere Halbwertszeiten. In den Tabellen von Anhang C.2 werden die Ergebnisse zusammengefaßt. Wie schon bei den Versuchen mit *ternärer* Aktivierung ist auch bei den MAO aktivierten Systemen eine Zunahme der Deaktivierungsgeschwindigkeit mit Steigerung der Temperatur zu erkennen. So entspricht die Halbwertszeit von Katalysator **1** bei 140 °C nur noch einem Drittel des Wertes, der bei 100 °C ermittelt wurde (Tabelle C.9).

Aus der Abbildung 6.1 geht zum einen der Einfluß der Temperatur auf die Halbwertszeiten hervor. Zum anderen ist die größere Stabilität des MAO aktivierten Katalysators gegenüber dem *ternär* aktivierten deutlich zu erkennen.

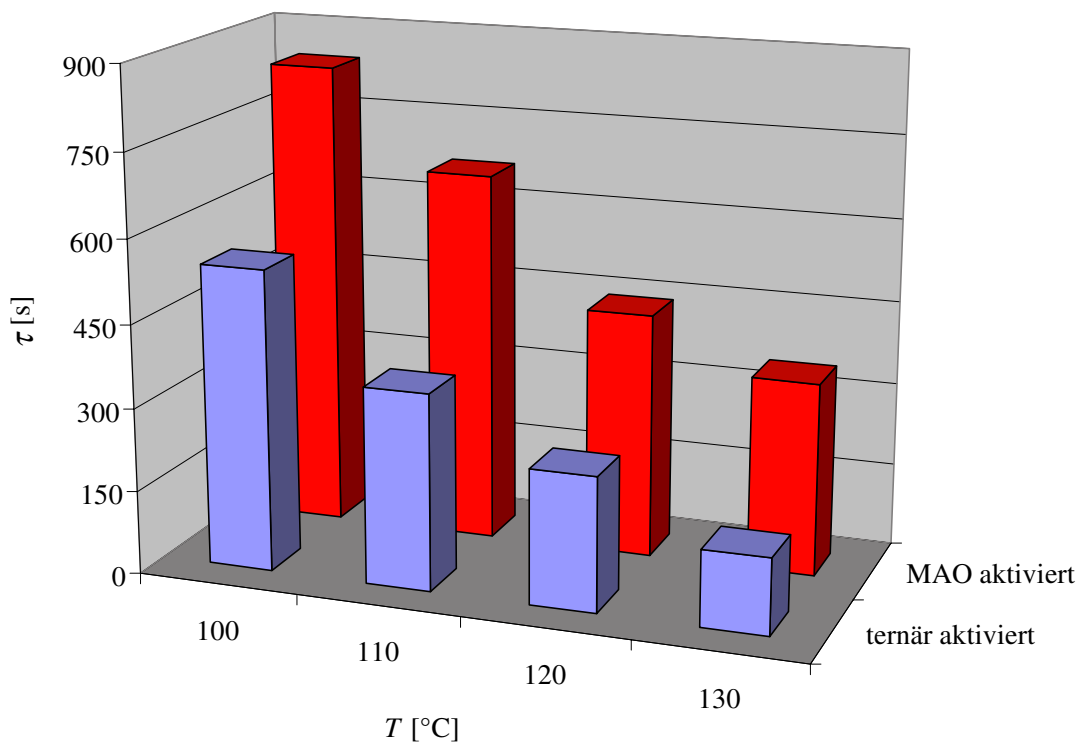


Abbildung 6.1: Vergleich der Halbwertszeiten von **1** mit MAO bzw. *ternärer* Aktivierung.

Beim System **1** / MAO ist die Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung weit weniger stark ausgeprägt als bei **1** / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Der Quotient der Halbwertszeiten von MAO Aktivierung durch *ternäre* Aktivierung bei den jeweiligen Temperaturen steigt von 1,5 bei 100 °C über etwa 1,9 bei 110 und 120 °C auf 2,5 bei 130 °C an.

Die Zunahme der Deaktivierungsgeschwindigkeit erfolgt also verglichen mit den *ternären* Systemen mit steigender Temperatur zunehmend langsamer.

Die Halbwertszeiten der substituierten, unverbrückten Metallocene **2** und **3** werden in den Tabellen C.10 und C.11 vorgestellt.

Vergleicht man die Halbwertszeiten der unverbrückten Metallocene **1-3** untereinander, kann man analog der *ternären* Aktivierung eine Abnahme der Deaktivierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Größe der Substituenten feststellen (Abbildung 6.2).

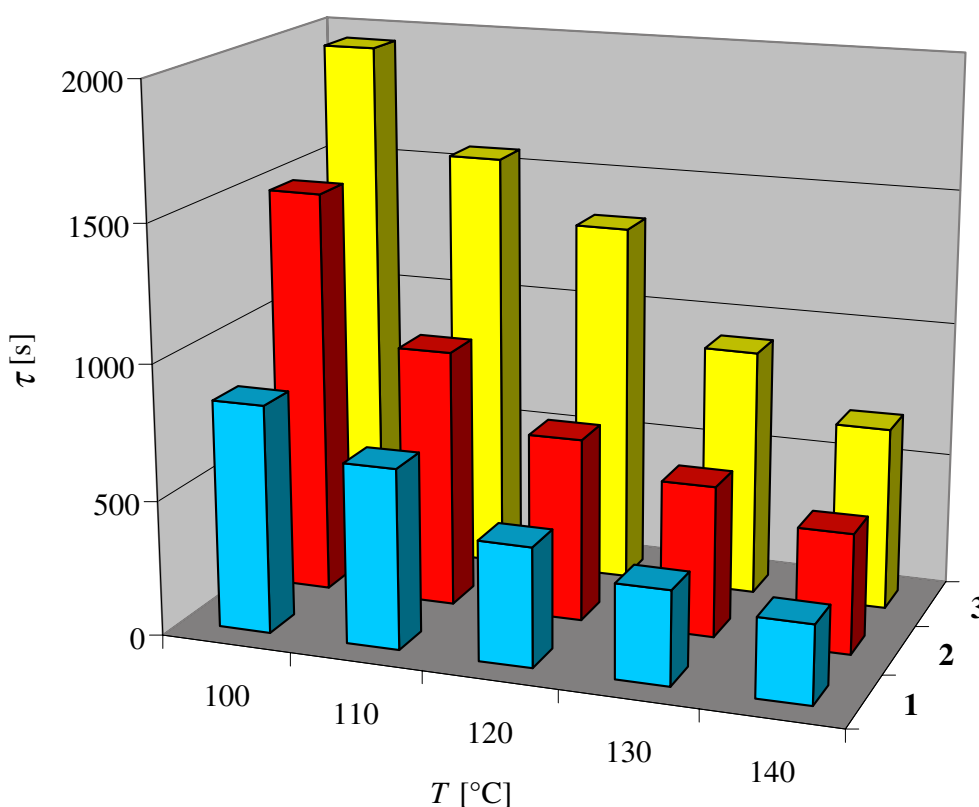


Abbildung 6.2: Vergleich der Halbwertszeiten von **1-3** mit MAO aktiviert.

So zeigt das unsubstituierte Metallocen **1** die größte Tendenz zur Deaktivierung, das Metallocen **3** mit dem voluminösen Rest die geringste. Alle drei Katalysatoren weisen, mit MAO aktiviert, höhere Halbwertszeiten als mit *ternärer* Aktivierung auf. Im Fall der *ternären* Aktivierung müssen daher noch zusätzliche Deaktivierungsreaktionen mit Beteiligung des Anions, wie z. B. Übertragungsreaktionen (Abschnitt 4.7.1), in Betracht gezogen werden.

Die Daten zur Deaktivierung der *ansa*-Metallocene **4-7** sind in den Tabellen C.12 - C.15 zusammengefasst.

Vergleicht man die Daten der mit MAO aktivierten *ansa*-Metallocene **4-6** (Abbildung 6.3), erhält man ein ähnliches Ergebnis wie bei *ternärer* Aktivierung. Die beiden silylverbrückten Metallocene **4** und **5** weisen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich fast übereinstimmende Halbwertszeiten auf. Die Halbwertszeiten des Katalysators **6** sind wiederum die höchsten aller untersuchten Systeme und liegen etwa um den Faktor 1,5 höher als die von **4** und **5**.

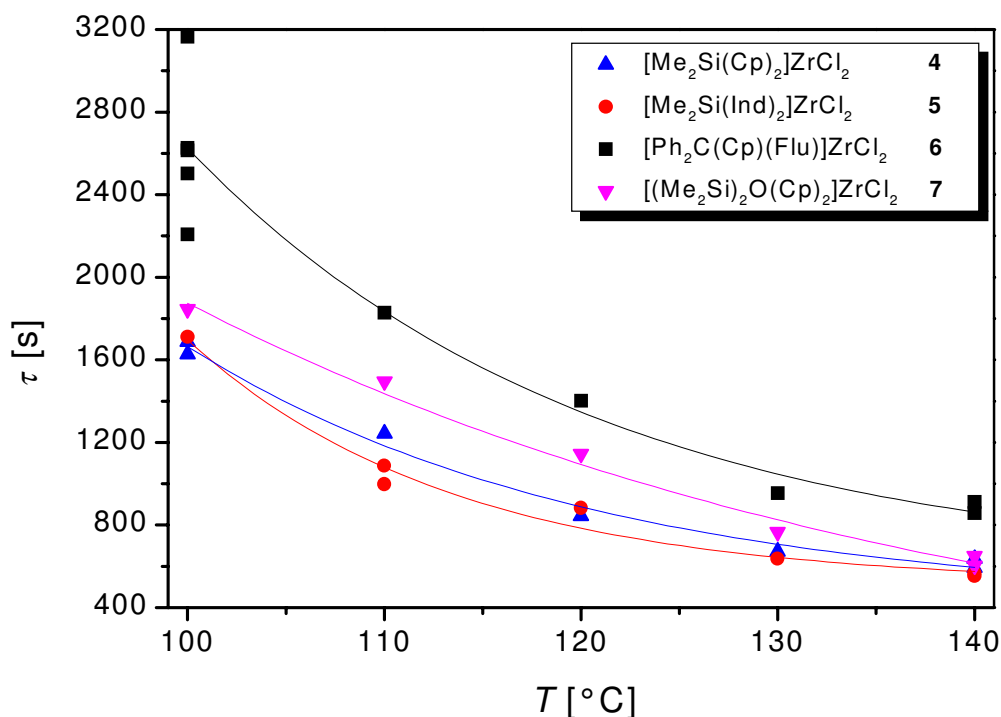


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung von **4-7**.

Einen Spezialfall stellt die Aktivierung von **7** dar. Erweist sich das System von **7** aktiviert mit $\text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als äußerst sensitiv auf Temperaturerhöhungen, tritt dieser Effekt bei einer Aktivierung mit MAO nicht in Erscheinung. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung ist eine Koordination des Brückensauerstoffs an das Zentralmetall im Fall der *ternären* Aktivierung. MAO hingegen ist in der Lage das Sauerstoffatom zu komplexieren und somit seine Koordination am polymerisationsaktiven Zirkoniumkation zu verhindern (Abbildung 6.4) [193, 194].

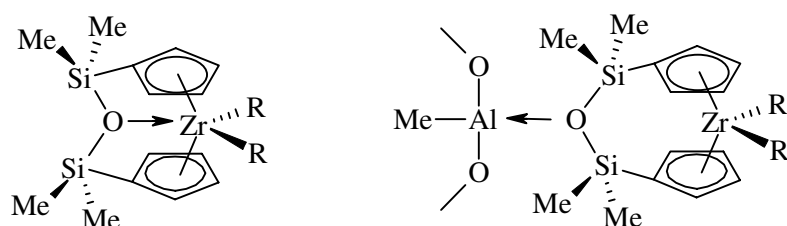


Abbildung 6.4: Koordination des Brückensauerstoffs am Zirkonzentrum bzw. am Cokatalysator MAO.

Eine Koordination des Sauerstoffs am Zirkonium führt zu einer Abnahme der Elektrophilie des Metallzentrums und somit zu einer Destabilisierung des Systems. Im Gegensatz dazu kann in Anwesenheit von MAO eine Komplexierung des Brückensauerstoffs an überschüssigem MAO erfolgen. Das Elektronendefizit des Metallzentrums und damit auch dessen Polymerisationsaktivität bleiben in diesem Fall erhalten.

6.2 Aktivierungsenergie der Deaktivierung

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Deaktivierung der mit MAO aktivierten Katalysatoren erbrachte das in Tabelle 6.4 vorgestellte Ergebnis.

Tabelle 6.4: Aktivierungsenergie, Fehlerabschätzung und präexponentieller Faktor der MAO aktivierten Katalysatoren **1-7**.

Katalysator	$E_{A,d}$ [kJ·mol ⁻¹]	Fehler [%]	A_d [s ⁻¹]
1	34,8	± 16	61
2	38,5	± 18	122
3	33,7	± 24	18
4	32,8	± 24	17
5	32,9	± 20	19
6	34,8	± 23	21
7	36,1	± 26	40

Es ist zu erkennen, daß die Aktivierungsenergien aller Katalysatoren nur um wenige kJ·mol⁻¹ differieren. Berücksichtigt man noch die Fehlerabschätzung, sind die Aktivierungsenergien der Deaktivierung innerhalb der Meßgenauigkeit nahezu gleich. Die beiden einfachsten unverbrückten Metallocene **1** und **2** weisen erwartungsgemäß die höchsten Aktivierungsenergien auf. Das unverbrückte, sterisch gehinderte Zirkonocen **3** zeigt hingegen eine ähnliche Aktivierungsenergie wie die *ansa*-Metallocene **4-6**. Der donorfunktionalisierte Katalysator **7** bewegt sich bei MAO Aktivierung zwischen den einfachen unverbrückten und den *ansa*-Metallocenen.

Allgemein gilt, je niedriger die Aktivierungsenergie der Deaktivierung, umso geringer ist die Temperaturabhängigkeit der Deaktivierungsreaktionen. Für die Aktivierung mit MAO ergeben sich so - zumindest für die unverbrückten Metallocene - andere, weniger temperaturabhängige Deaktivierungsreaktionen im Vergleich zur *ternären* Aktivierung. Die Geschwindigkeit der Deaktivierung wird bei allen untersuchten Metallocenen also nahezu gleichstark von der Reaktionstemperatur beeinflusst.

Der Abbildung 6.5 ist deutlich die geringe Differenz der Aktivierungsenergien innerhalb der mit MAO aktivierten Katalysatoren zu entnehmen. Dem gegenüber finden sich bei *ternärer* Aktivierung signifikante Unterschiede innerhalb der untersuchten Metallocene. Vergleicht man die Aktivierungsenergien der einzelnen Katalysatoren bei unterschiedlicher Aktivierung, zeigt sich - mit Ausnahme von **6** - in allen Fällen eine geringere Aktivierungsenergie der Deaktivierung bei Einsatz von MAO als Cokatalysator.

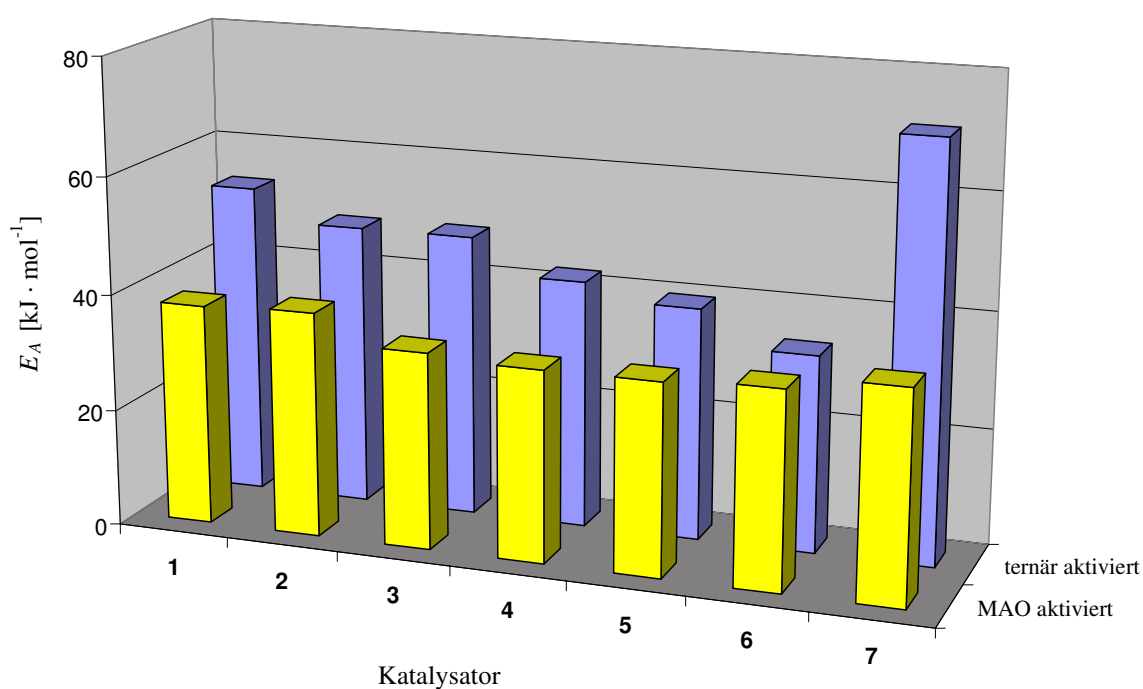


Abbildung 6.5: Vergleich der Aktivierungsenergien bei *ternärer* bzw. MAO Aktivierung.

Die möglicherweise für die rasche Deaktivierung des Katalysators **7** verantwortliche Komplexierung des Zentralmetalls mit dem Brückensauerstoffatom zeigt nach den gefundenen Ergebnissen eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Diese Annahme steht im Einklang mit der bei Einsatz von MAO als Cokatalysator gefundenen niedrigen Aktivierungsenergie, die im Rahmen der übrigen Katalysatoren liegt. Abbildung 6.6 zeigt die Bestimmung der Aktivierungsenergien von **7** unter Verwendung der beiden Aktivierungsmethoden.

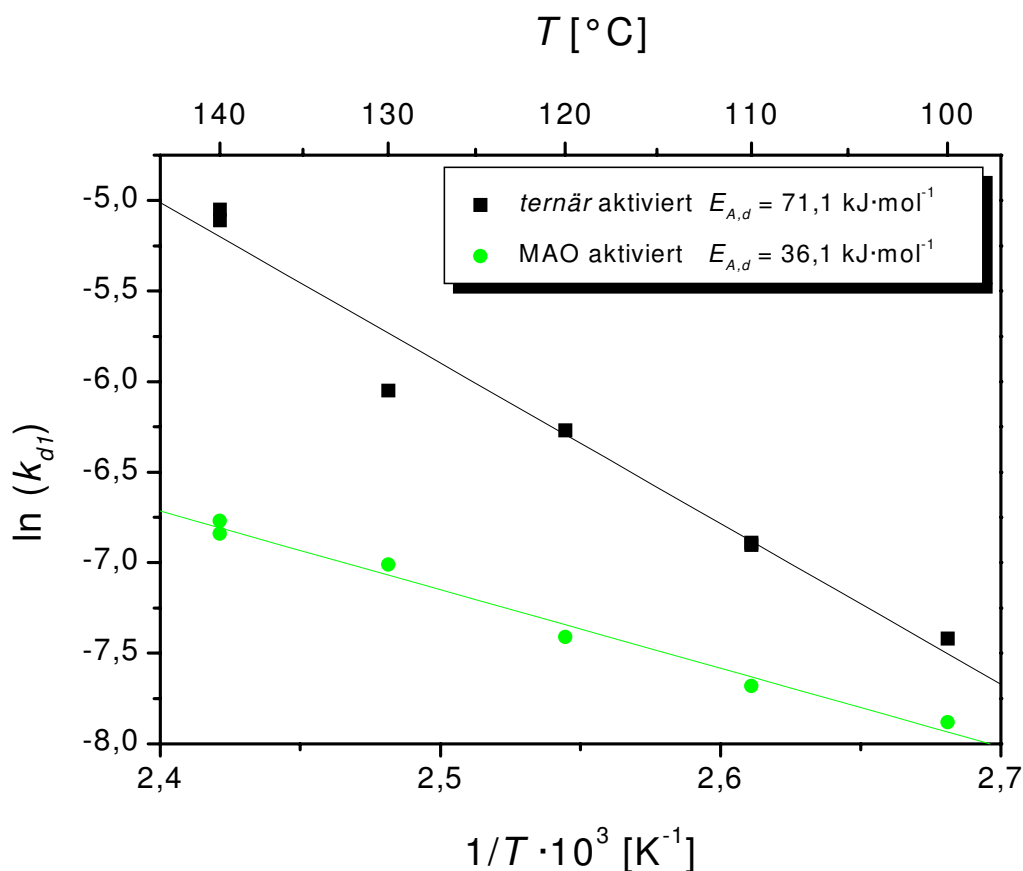


Abbildung 6.6: Aktivierungsenergien von **7** bei *ternärer* bzw. MAO Aktivierung.

Vor allem die Reaktionen, die zur beschleunigten Deaktivierung der unverbrückten Metallocene gegenüber den *ansa*-Metallocenen führen, besitzen innerhalb der jeweiligen Aktivierungsmethode die größte Temperaturabhängigkeit. Die Aktivierungsenergien verdeutlichen aber auch - neben den Halbwertszeiten - den nicht unerheblichen Einfluß des Anions auf die Deaktivierung. Besonders bei den unverbrückten Metallocenen scheinen diese Deaktivierungsreaktionen stark von der Auswahl der Aktivierungsmethode abzuhängen.

Bei den Standard-*ansa*-metallocenen **4-6** ist ebenfalls eine Tendenz zu einer geringeren Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung bei Verwendung von MAO als Aktivierungsreagenz festzustellen, aber weniger stark ausgeprägt als bei den Unverbrückten.

7 Präparative Arbeiten

Alle Arbeiten mit luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Anwendung der *Schlenktechnik* durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon 4.8 der Firma *Linde*. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vorher i. Vak. ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet. THF und Toluol wurden über Na / K-Legierung, Ether über LiAlH_4 sowie Deuterobenzol, Deuteriochloroform und Dichlormethan über CaH_2 destilliert und unter Argon gelagert.

^1H -NMR-Spektren wurden bei einer Resonanzfrequenz von 300 MHz auf dem Gerät ARX 300 der Firma *Bruker* aufgenommen.

Für Massenspektren wurde das Gerät MAT 311-A der Firma *Varian* mit der Recheneinheit Teknivent / One (Version 3.1) verwendet.

7.1 Synthese von Bis[(bis(trimethylsilyl)amin)dimethylsilylcyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid 3

7.1.1 1-Chlor-1,1-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin

Zu 8,0 g (48 mmol) Bis(trimethylsilyl)lithiumamid in 40 mL THF wurden 7,2 mL (60 mmol) Dichlordimethylsilan bei RT zugetropft. Die Lösung wurde 2 h gerührt und anschließend einer Vakuumdestillation unterworfen; bei 85 °C und 15 mbar konnten 4,8 g (19,8 mmol, 40 % d. Th.) 1-Chlor-1,1-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin gewonnen werden.

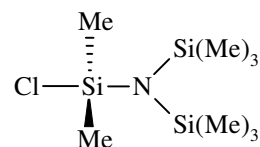
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 0,24$ (m, 18H, $-\text{SiMe}_3$);

0,55 (m, 6H $-\text{SiMe}_2$)

MS (EI), 70 eV:

m/z (%) = 253 (5) $[\text{M}]^+$;
238 (100) $[\text{M-Me}]^+$;
130 (83) $[\text{NSi}_2\text{Me}_4]^+$;
73 (14) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$

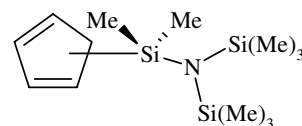


7.1.2 1-Cyclopentadienyl-1,1-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin

4,8 g (19,8 mmol) 1-Chlor-1,1-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin gelöst in 30 mL THF wurden mit 10 mL einer 2-molaren Lösung von NaCp in THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h refluxiert und im Anschluß daran das entstandene NaCl mittels Umkehrfritte abgetrennt. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt und der erhaltene Rückstand mit Hexan / Dichlormethan (5 : 1) an Kieselgel chromatographiert. Es wurden 2,3 g (8,1 mmol; 41 % d. Th.) 1-Cyclopentadienyl-1,1-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 0,01 - 0,31$ (m, 6H, $-\text{SiMe}_2$);
 $0,14 - 0,24$ (m, 18H, $-\text{SiMe}_3$);
 $2,99 - 3,03$ (m, H, $-\text{CH}$);
 $6,47 - 6,80$ (m, H, $=\text{CH}$)



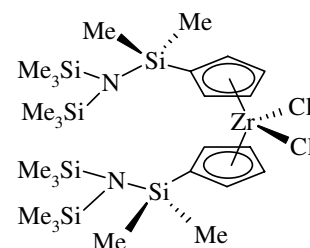
Die Anzahl der Signale resultiert aus dem Vorliegen mehrerer tautomerer Formen.

7.1.3 Bis[(bis(trimethylsilyl)amin)-dimethylsilyl-cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid **3**

Zu einer Suspension von 0,6 g (15 mmol) KH in 25 mL THF wurden bei -45°C 2,2 g (7,8 mmol) 1-Cyclopentadienyl-1,1-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin in 10 mL THF zugetropft. Die Lösung wurde langsam auf 0°C erwärmt und nochmals 4 h im Eisbad gerührt; das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt das überschüssige KH entfernt. Die Lösung des Dianions wurde anschließend zu 1,5 g (3,9 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ in 15 mL THF bei -78°C zugetropft. Nach Erwärmen über Nacht, wurde das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Umkristallisieren in Hexan / Dichlormethan (2 : 1) erbrachte 0,8 g (1,1 mmol; 28 % d. Th.) Bis[(bis(trimethylsilyl)amin)-dimethylsilyl- η^5 -cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid **3**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 0,09$ (s, 36H, $-\text{SiMe}_3$);
 $0,53$ (s, 12H, $-\text{SiMe}_2$);
 $6,42$ (m, 4H, C_5H_4);
 $6,72$ (m, 4H, C_5H_4)



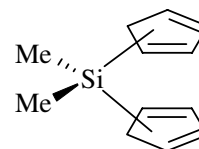
7.2 Synthese von Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 4

7.2.1 Dimethylbis(cyclopentadienyl)silan

2,4 mL (19,8 mmol) Dichlordimethylsilan wurden bei RT und unter Rühren zu 20 mL einer 2-molaren Lösung von NaCp in THF gegeben. Das durch Selbsterhitzung siedende Reaktionsgemisch wurde 3 h ohne weitere Wärmezufuhr von außen refluxiert. Der entstandene Niederschlag wurde nach Absetzen mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt. Der Filtrückstand wurde dreimal mit je 25 mL Hexan gewaschen. Die flüssigen Phasen wurden vereinigt und auf etwa 20 mL eingengt. Nach anschließender Destillation des Konzentrats bei 60-70 °C und 20 mbar konnten 2,0 g (10,7 mmol; 55 % d. Th.) Dimethyl(biscyclopentadienyl)silan als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz):

$\delta = 0,01 - 0,53$ (m, 6H, $-\text{SiMe}_2$);
2,90 - 3,35 (m, H, $-\text{CH}$);
6,47 - 6,83 (m, H, $=\text{CH}$)



Die Anzahl der Signale resultiert aus dem Vorliegen mehrerer tautomerer Formen.

7.2.2 Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 4

Zu 2,0 g (10,7 mmol) Dimethyl(biscyclopentadienyl)silan in 25 mL THF wurden 13,5 mL (42,5 mmol) einer 1,6-molaren BuLi-Lösung bei -40 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann zunächst auf etwa -10 °C erwärmt und weitere 4 h gerührt, um dann nochmals 2 h bei RT gerührt zu werden. Zu 4,0 g (10,6 mmol) einer $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ gelöst in 30 mL THF wurde bei -78 °C die Lösung des deprotonierten Silans langsam und unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht weitergerührt, dabei auf RT erwärmt und anschließend der entstandene Niederschlag abgetrennt. Der Rückstand wurde zweimal mit 20 mL Dichlormethan gewaschen und filtriert. Die Filtrate wurden vereinigt und die Lösungsmittel entfernt.

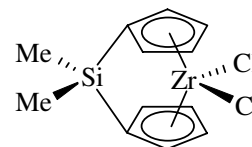
Man erhielt 2,9 g gelbrotes Rohprodukt. Nach Waschen mit Hexan und Kristallisation aus Toluol / Hexan erhielt man 1,8 g (5,3 mmol; 49 % d. Th.) Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid **4** in Form blaßgelber Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz):

$\delta = 0,06$ (s, 6H, $-\text{SiMe}_2$);

5,42 (m, 4H, C_5H_4);

6,68 (m, 4H, C_5H_4)



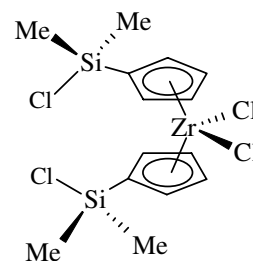
7.3 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-bis-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid **7**

7.3.1 Bis(chlordimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Zu 1,9 g (2,6 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **3** wurden 13,0 mL einer Lösung von frisch destilliertem Thionylchlorid (SOCl_2) (9,0 mL; 123,4 mmol) und Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) (4,0 mL; 49,5 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des SOCl_2 und SO_2Cl_2 wurde ein brauner Rückstand erhalten, der in 30 mL eines 1:1 Gemischs aus Hexan und Toluol aufgenommen wurde. Die erhaltene Lösung wurde von den unlöslichen Anteilen abgetrennt und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 0,8 g (1,67 mmol; 64 % d. Th.) rötliche Kristalle von $[(\text{ClMe}_2\text{Si})\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 0,73$ (s, 12H, $-\text{SiMe}_2$);
6,59 (m, 4H, C_5H_4);
6,79 (m, 4H, C_5H_4)

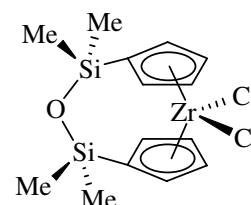


7.3.2 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid **7**

Zu 0,8 g (1,67 mmol) $[(\text{ClMe}_2\text{Si})\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ gelöst in 30 mL Toluol wurden $30\ \mu\text{L}$ (1,67 mmol) Wasser gegeben und die Lösung 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 10 mL Toluol aufgenommen und umkristallisiert. Es wurden 0,42 g (1,0 mmol; 60 % d. Th.) $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ **7** in Form fahlgelber Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 0,37$ (s, 12H, $-\text{SiMe}_2$);
6,54 (m, 4H, C_5H_4);
6,84 (m, 4H, C_5H_4)



8 Zusammenfassung

Wenn sich das Interesse am Einsatz metallocenhaltiger Katalysatorsysteme sowohl von akademischer als auch von industrieller Seite in den letzten Jahren verstärkt auf deren Anwendung in der Polymerisation prochiraler Monomere, wie z. B. Propen, konzentriert hat, besteht dennoch auch weiterer Forschungsbedarf in der metallocenkatalysierten Ethenpolymerisation. Nachwievor ist zu deren Verhalten unter Reaktionsbedingungen, wie sie in industriellen Prozessen vorzufinden sind, wenig bekannt.

Zur Untersuchung von Reaktions- bzw. Deaktivierungskinetiken von Metallocenkatalysatoren ist eine Übertragung der Bedingungen der industriellen Lösungspolymerisation auf Laborversuche von besonderem Interesse. Lösungspolymerisationen finden unter moderaten Betriebsdrücken von 0,7 - 20 MPa und bei Temperaturen über 100 °C statt. Im Gegensatz zu den Gasphasen- oder Suspensionsverfahren kann - bei Wahl der geeigneten Bedingungen - eine über die gesamte Polymerisationsdauer homogene Reaktion erreicht werden, was die Durchführung kinetischer Studien sehr vereinfacht.

In der vorliegenden Arbeit wurden metallocenkatalysierte Lösungspolymerisationen von Ethen in einer semikontinuierlich betriebenen Polymerisationsapparatur bei Temperaturen von 100 - 150 °C und einem Druck von 7 MPa in Toluol durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, den Einfluß von Ligandenstruktur und Cokatalysatoren auf die Deaktivierung zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden Messungen mit acht unterschiedlich substituierten Metallocenen und zwei verschiedenen Cokatalysatorsystemen durchgeführt. Die Auswahl der Katalysatoren erfolgte zum einen nach dem Gesichtspunkt mögliche Struktur-Wirkungsbeziehungen aufzudecken, zum anderen dahingehend möglichst thermostabile Systeme einzusetzen. Die Aktivierung der Metallocene wurde mit den Cokatalysatoren MAO sowie $\text{TiBA} / [\text{PhNMe}_2\text{H}]^{\oplus}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{-}$ (*ternäre* Aktivierung) durchgeführt.

In den Versuchen konnte gezeigt werden, daß die Deaktivierung aller Katalysatoren bei beiden Aktivierungsverfahren über den gesamten untersuchten Temperaturbereich nach erster Ordnung und unabhängig von der Anfangskonzentration des Katalysators erfolgt. Die Geschwindigkeit der Deaktivierung nahm bei allen Systemen mit steigender Temperatur zu.

Eine Stabilisierung der Systeme konnte mit der Einführung sterisch anspruchsvoller oder einfacher verbrückender Substituenten erreicht werden. Innerhalb der unverbrückten Metallocene bildet das unsubstituierte $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ **1** die am wenigsten stabilen Systeme. Der voluminöse Rest von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **3** verleiht diesem eine gute Thermostabilität. Der Einbau der einfachen SiMe_2 -Brückenfunktion führt ebenfalls zu thermostabileren Systemen ($[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ **4** und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **5**), deren Halbwertszeiten mit denen von **3** vergleichbar sind. Das Einführen einer sterisch anspruchsvollen CPh_2 -Brücke, wie es im Metallocen $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})-(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ **6** verwirklicht ist, führt zu, auch bei hohen Temperaturen, sehr widerstandsfähigen Katalysatorsystemen.

Das im Brückensubstituenten donorfunktionalisierte Metallocen $[2\text{-MeO-3-Me-Bz})\text{-MeSi}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ **8** hingegen zeigte bei *ternärer* Aktivierung bereits bei 100 °C einen raschen Deaktivierungsverlauf.

Das heteroatomverbrückte Metallocen $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ **7** verhielt sich im Vergleich zu den übrigen *ansa*-Metallocenen bei *ternärer* Aktivierung untypisch und zeigte mit steigenden Temperaturen eine stark beschleunigte Deaktivierung. Bei Aktivierung mit MAO konnte diese Beobachtung nicht gemacht werden. Ursache dafür kann eine Komplexbildung des Sauerstoffatoms mit MAO sein, die dessen Koordination am polymerisationsaktiven Zirkoniumkation verhindert.

Die Halbwertszeiten der Polymerisationen bei *ternärer* Aktivierung bewegten sich zwischen 4,2 min (**8**) und 19,6 min (**6**) bei 100 °C. Das *ansa*-Metallocen **6** bildete das thermisch stabilste System, so daß bei 150 °C noch eine Halbwertszeit von 4,7 min gefunden werden konnte. Die Aktivierungsenergien der Deaktivierung lagen zwischen 33,7 kJ·mol⁻¹ (**6**) und 71,1 kJ·mol⁻¹ (**7**).

Aktivierung mit MAO führte bei allen Systemen zu einer verbesserten Thermostabilität, die Halbwertszeiten bewegten sich zwischen 14,0 min bei 100 °C bzw. 4,9 min bei 140 °C von Metallocen **1** bis 43,7 min (100 °C) bzw. 14,8 min (140 °C) von **6**. Aktivierungsenergien der Deaktivierung lagen zwischen 32,8 kJ·mol⁻¹ (**4**) und 38,5 kJ·mol⁻¹ (**2**).

Größere Substituenten erschweren den Angriff von Lewis-Basen an das aktive Zentrum und führen somit zu höheren Lebenszeiten des Katalysators. Die größere Stabilität der *ansa*-Metallocene ist darauf zurückzuführen, daß sie aufgrund ihrer starren Geometrie, z. B. keine Ligandenaustauschreaktionen unter Verlust eines Cp-Ringes eingehen können. Beim Einfluß des Cokatalysators auf die Deaktivierung sind zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Um mit MAO genügend hohe Polymerisationsaktivitäten zu erzielen, ist die Verwendung großer Überschüsse, die das Gleichgewicht zwischen der Katalysatorvorstufe und der aktiven Form auf die Seite der aktiven Spezies verlagern, notwendig. Gleichzeitig stellt MAO aber auch ein sehr reaktives Reagens dar, das in der Lage ist, Katalysatorgifte aus der Reaktionslösung abzufangen. Bei *ternärer* Aktivierung ist es nicht erforderlich mit großen Überschüssen des Aktivators zu arbeiten. Es werden erheblich geringere Mengen von Aluminiumalkylen zur Aktivierung benötigt. Um einen unterschiedlichen Einfluß von Verunreinigungen auf die Deaktivierung zu vermeiden, wurde der Reaktionslösung dennoch ein Überschuß des Aluminiumalkyls zugesetzt. Geringere Halbwertszeiten der *ternären* Systeme sollten daher primär auf Nebenreaktionen der aktiven Spezies mit den vorhandenen Organoboraten oder dem Aluminiumalkyl zurückzuführen sein.

A Übersicht der eingesetzten Metallocene

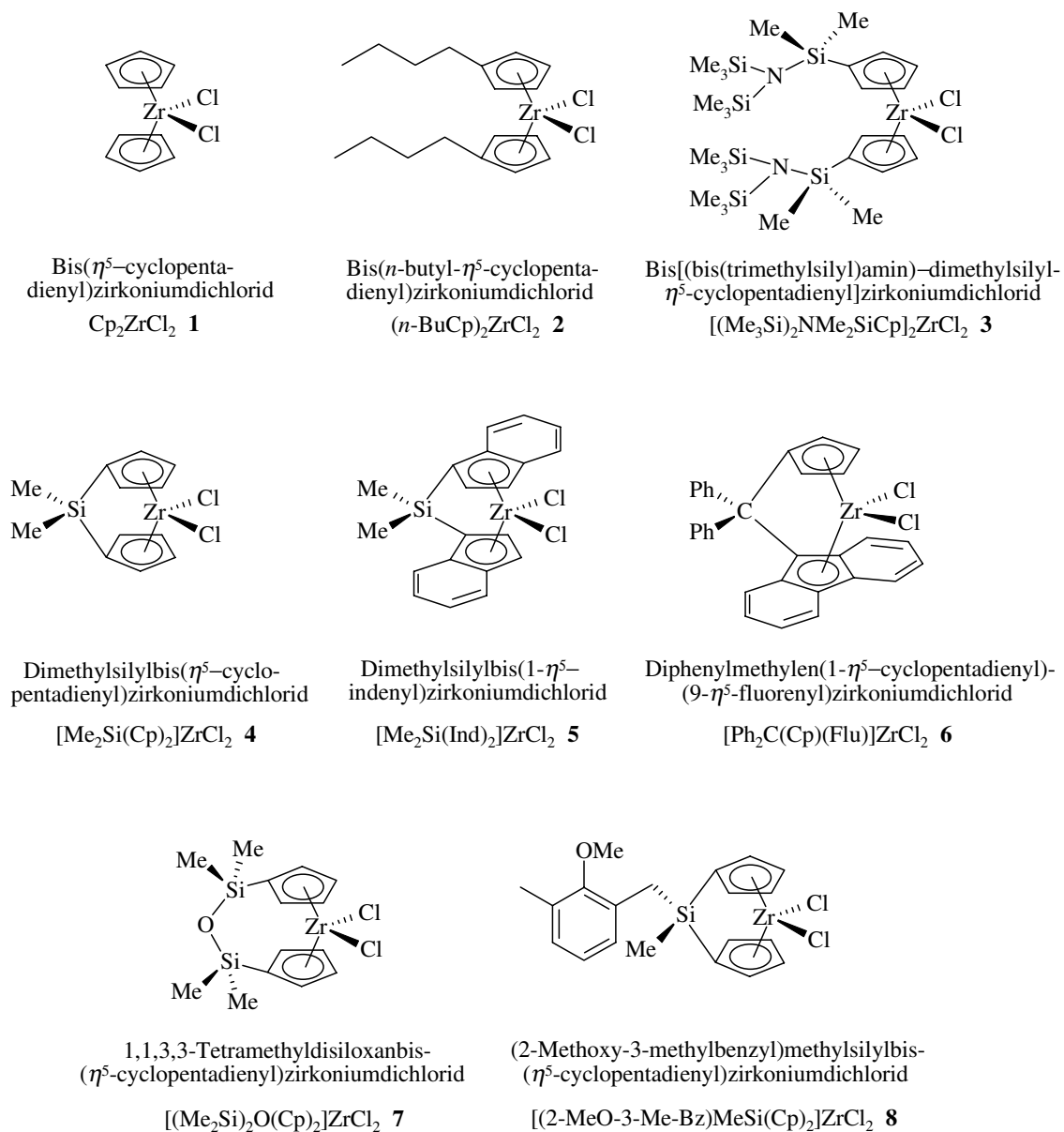


Abbildung A.1: Strukturformeln der eingesetzten Metallocene.

B Auswertung der Versuche

Im folgenden wird kurz die Vorgehensweise bei der Auswertung der Meßergebnisse vorgestellt. Während eines Versuches werden fortwährend, die Temperaturen und Drücke in Reaktor und Vorratsgefäß aufgezeichnet. Aus Temperatur und Druck im Vorratsgefäß wird die Dichte berechnet. In Tabelle B.1 sind beispielhaft die aufgezeichneten Meßdaten eines Versuchs mit Katalysator **1** mit $12 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei *ternärer* Aktivierung und einer Reaktionstemperatur von $100,0^\circ\text{C}$ (siehe dazu auch Tabelle C.1) dargestellt.

Tabelle B.1: Meßdaten eines Versuchs von Metallozen **1** mit *ternärer* Aktivierung bei 100°C .

Zeit [s]	T_{Reaktor} [°C]	p_{Reaktor} [bar]	T_{Vorrat} [°C]	p_{Vorrat} [bar]	ρ_{Vorrat} [g·L ⁻¹]
0	99,8	69,4	21,6	212,6	412,24
10	100,1	70,0	21,6	210,0	411,87
20	100,2	70,1	21,3	207,8	411,54
30	100,2	70,1	21,3	207,3	411,22
40	100,2	70,1	21,3	206,8	410,90
50	100,2	70,1	21,3	206,3	410,59
60	100,2	70,1	21,3	205,5	410,28
70	100,2	70,1	21,1	204,6	409,98
80	100,1	70,1	21,1	203,6	409,68
90	100,1	70,1	21,1	202,5	409,37
100	100,1	70,1	21,0	201,3	409,07
110	100,0	70,1	21,0	200,2	408,77
120	100,0	70,2	20,9	199,1	408,48
130	100,0	70,2	20,9	198,2	408,18
140	99,8	70,2	20,8	197,3	407,90

Fortsetzung nächste Seite ...

Zeit [s]	$T_{Reaktor}$ [°C]	$p_{Reaktor}$ [bar]	T_{Vorrat} [°C]	p_{Vorrat} [bar]	ρ_{Vorrat} [g·L ⁻¹]
150	100,0	70,2	20,8	196,3	407,61
160	99,8	70,2	20,8	195,4	407,33
170	99,8	70,2	20,7	194,5	407,05
180	99,8	70,2	20,8	193,7	406,78
190	99,8	70,2	20,7	192,9	406,51
200	99,8	70,2	20,7	192,2	406,25
210	99,8	70,2	20,7	191,4	405,99
220	99,8	70,2	20,7	190,8	405,73
230	99,8	70,2	20,7	190,2	405,48
240	99,8	70,2	20,7	189,6	405,23
250	99,8	70,2	20,7	189,1	404,99
260	99,8	70,2	20,7	188,5	404,75
270	100,0	70,2	20,7	187,9	404,51
280	100,0	70,2	20,7	187,4	404,29
290	100,0	70,2	20,7	186,9	404,06
300	100,0	70,2	20,7	186,4	403,84
310	100,0	70,2	20,7	185,9	403,62
320	100,0	70,2	20,7	185,4	403,41
330	100,1	70,2	20,7	184,9	403,20
340	100,1	70,2	20,7	184,4	402,99
350	100,1	70,2	20,5	184,0	402,79
360	100,1	70,2	20,7	183,5	402,58
370	100,1	70,2	20,5	183,0	402,38
380	100,2	70,2	20,5	182,4	402,19
390	100,2	70,2	20,5	182,1	401,99
400	100,2	70,2	20,5	181,6	401,80
410	100,2	70,2	20,5	181,1	401,61
420	100,2	70,2	20,5	180,6	401,42
430	100,2	70,2	20,5	180,2	401,23

Fortsetzung nächste Seite ...

Zeit [s]	$T_{Reaktor}$ [°C]	$p_{Reaktor}$ [bar]	T_{Vorrat} [°C]	p_{Vorrat} [bar]	ρ_{Vorrat} [g·L ⁻¹]
440	100,2	70,2	20,5	179,7	401,04
450	100,2	70,2	20,5	179,3	400,85
460	100,2	70,2	20,5	178,8	400,67
470	100,2	70,2	20,5	178,3	400,48
480	100,2	70,3	20,5	177,8	400,30
490	100,1	70,2	20,5	177,4	400,11
500	100,1	70,3	20,4	177,0	399,93
510	100,1	70,3	20,5	176,6	399,74
520	100,1	70,2	20,4	176,1	399,56
530	100,1	70,3	20,4	175,7	399,38
540	100,0	70,3	20,4	175,2	399,19
550	100,0	70,3	20,4	174,7	399,01
560	100,0	70,3	20,4	174,3	398,83
570	100,0	70,3	20,4	173,9	398,65
580	100,0	70,3	20,4	173,5	398,47
590	100,0	70,3	20,4	173,1	398,29
600	100,0	70,3	20,4	172,7	398,11
610	100,0	70,3	20,4	172,3	397,94
620	100,0	70,3	20,4	171,9	397,76
630	100,0	70,3	20,4	171,6	397,59
640	100,0	70,3	20,4	171,2	397,42
650	100,0	70,3	20,4	170,8	397,25
660	99,8	70,3	20,4	170,5	397,08
670	99,8	70,3	20,4	170,2	396,91
680	99,8	70,3	20,4	169,8	396,74
690	99,7	70,3	20,4	169,4	396,58
700	99,8	70,3	20,4	169,1	396,42
710	99,7	70,3	20,4	168,8	396,26
720	99,7	70,3	20,4	168,4	396,10

Fortsetzung nächste Seite ...

Zeit [s]	$T_{Reaktor}$ [°C]	$p_{Reaktor}$ [bar]	T_{Vorrat} [°C]	p_{Vorrat} [bar]	ρ_{Vorrat} [g·L ⁻¹]
730	99,7	70,3	20,4	168,0	395,95
740	99,7	70,3	20,4	167,7	395,79
750	99,7	70,3	20,4	167,4	395,64
760	99,7	70,3	20,4	167,1	395,49
770	99,6	70,3	20,3	166,8	395,34
780	99,6	70,3	20,4	166,4	395,20
790	99,6	70,3	20,3	166,2	395,05
800	99,6	70,3	20,4	165,9	394,91
810	99,6	70,3	20,4	165,6	394,77
820	99,6	70,3	20,4	165,3	394,63
830	99,5	70,3	20,4	165,0	394,49
840	99,4	70,3	20,4	164,8	394,36
850	99,5	70,2	20,4	164,6	394,23
860	99,5	70,2	20,4	164,5	394,12

Über die Dichteänderung im Vorratsgefäß ist die Menge des in den Reaktor nachdosierten Ethens zugänglich und kann direkt aus diesem bestimmt werden. Der Umsatz an Ethen bzw. die Ausbeute an PE ergibt sich daher aus folgenden Gleichungen:

$$\Delta\rho = \frac{\Delta m}{V_{Vorrat}}$$

$$\Rightarrow \Delta m = \Delta\rho \cdot V_{Vorrat} \quad (\text{B.1})$$

$$X_{Ethen} = A_{PE} = \sum_{t=0}^{t=t_p} \Delta m \quad (\text{B.2})$$

$\Delta\rho$: Dichteänderung im Vorratsgefäß	[g·L ⁻¹]
Δm	: Masse des nachdosierten Ethens	[g]
V_{Vorrat}	: Volumen Vorratsgefäß (=0,32 L)	[L]
X_{Ethen}	: Umsatz Ethen	[g]
A_{PE}	: Ausbeute Polyethen	[g]

Die zudosierte Ethenmenge läßt sich nach Gleichung B.3 ermitteln:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M_{Ethen}} \quad (\text{B.3})$$

Mit deren Hilfe die durch den Ethenzustrom ausgeglichene Konzentrationsänderung in der Flüssigphase berechnet werden kann:

$$\Delta c = \frac{\Delta n}{V_{fl}} \quad (\text{B.4})$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation (B.5) ergibt sich aus dem zeitlichen Verlauf des Ethenverbrauchs (Abbildung B.4):

$$v_p = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (\text{B.5})$$

Setzt man die aus Gleichung B.5 erhaltene Polymerisationsgeschwindigkeiten in die Gleichungen 4.27 und 4.28 und trägt diese graphisch auf, so sind daraus, die Deaktivierungskoeffizienten und Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten für eine Deaktivierung nach erster bzw. zweiter Ordnung zugänglich (Abbildungen B.5 und B.6).

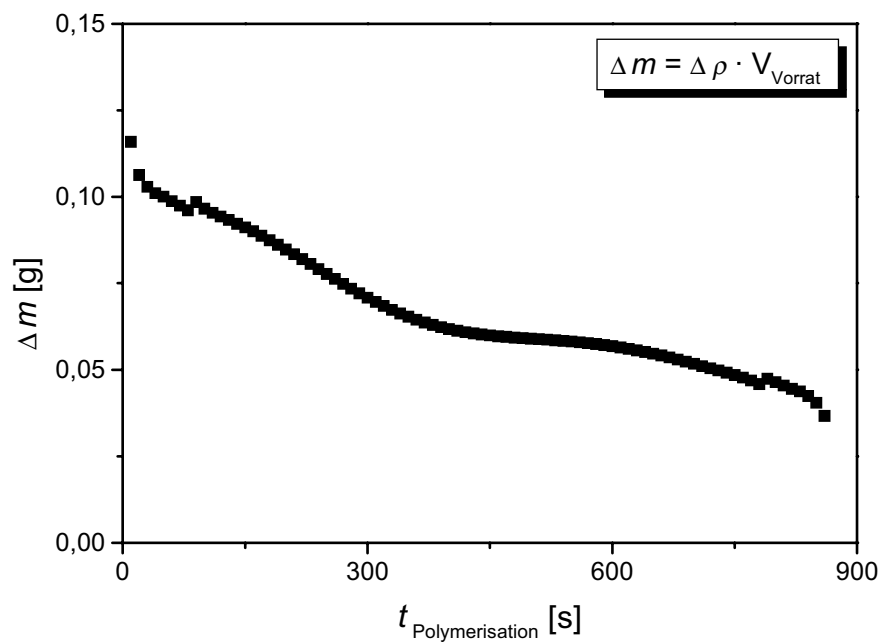


Abbildung B.1: Zeitlicher Verlauf der Ethen-Nachdosierung.

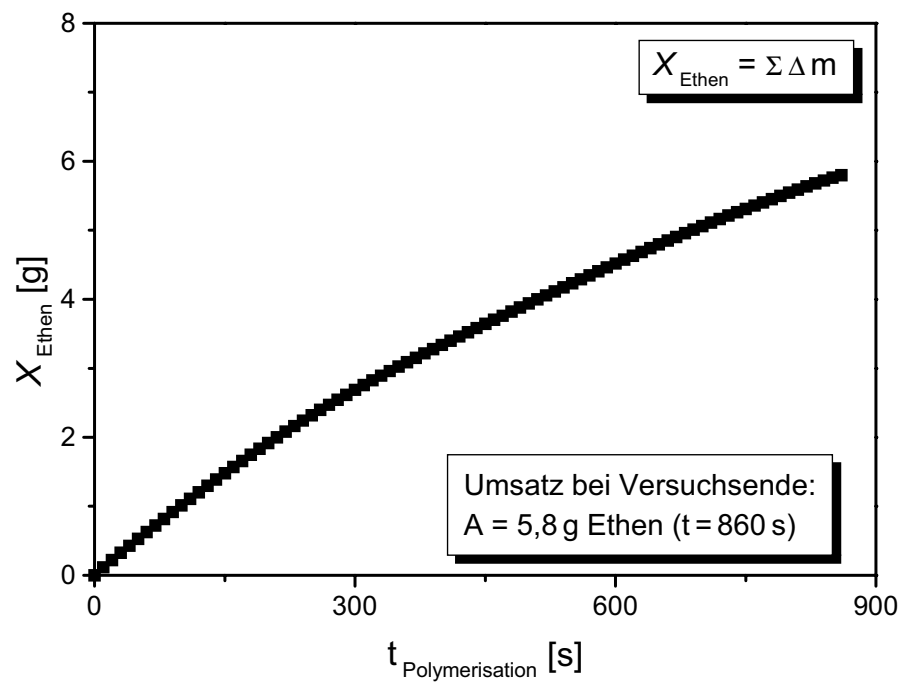


Abbildung B.2: Bestimmung des Ethenumsatzes.

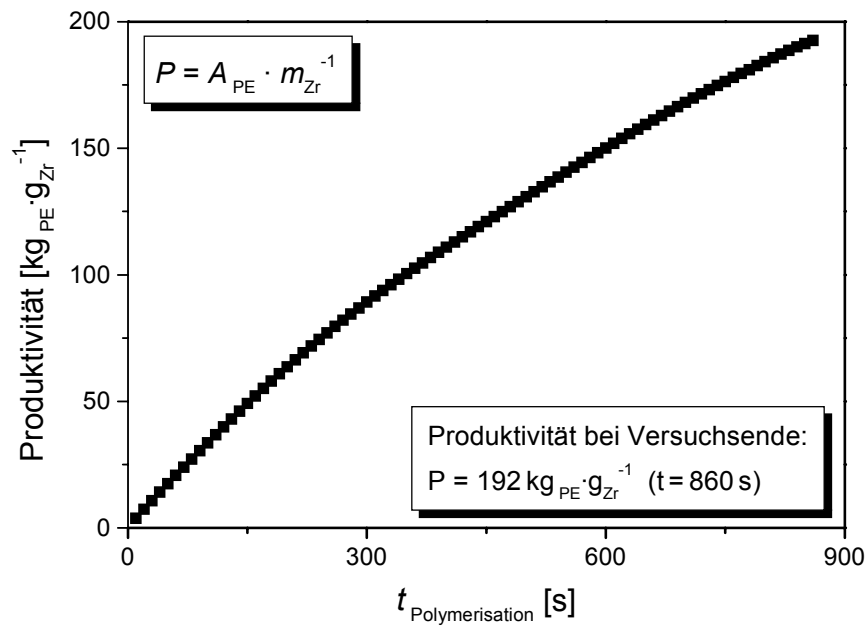


Abbildung B.3: Verlauf der Produktivität während der Polymerisation.

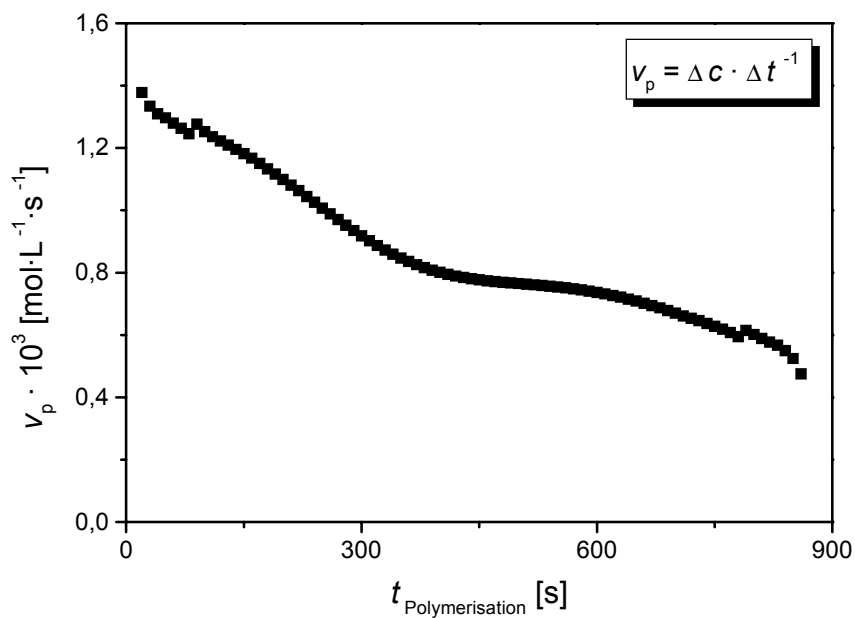


Abbildung B.4: Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation.

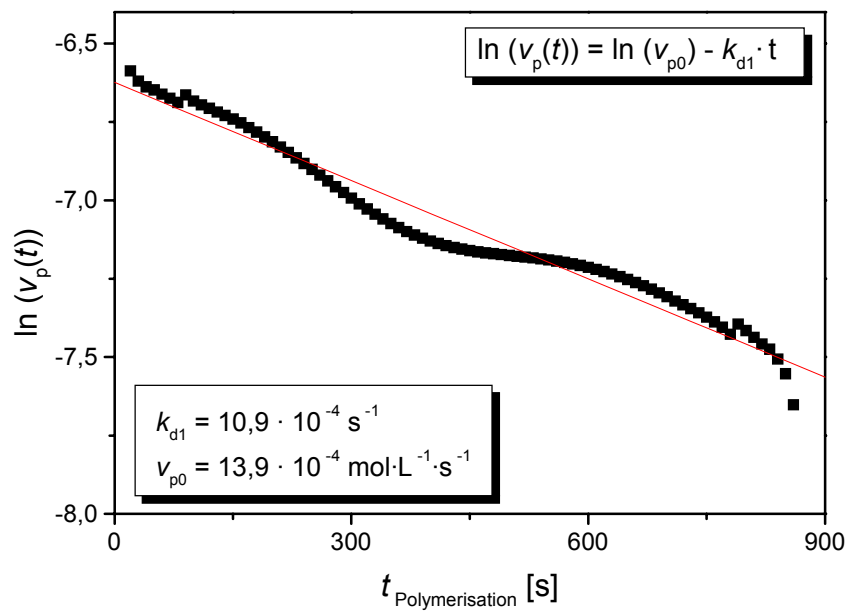


Abbildung B.5: Geschwindigkeitskoeffizient und Anfangsgeschwindigkeit bei Deaktivierung erster Ordnung.

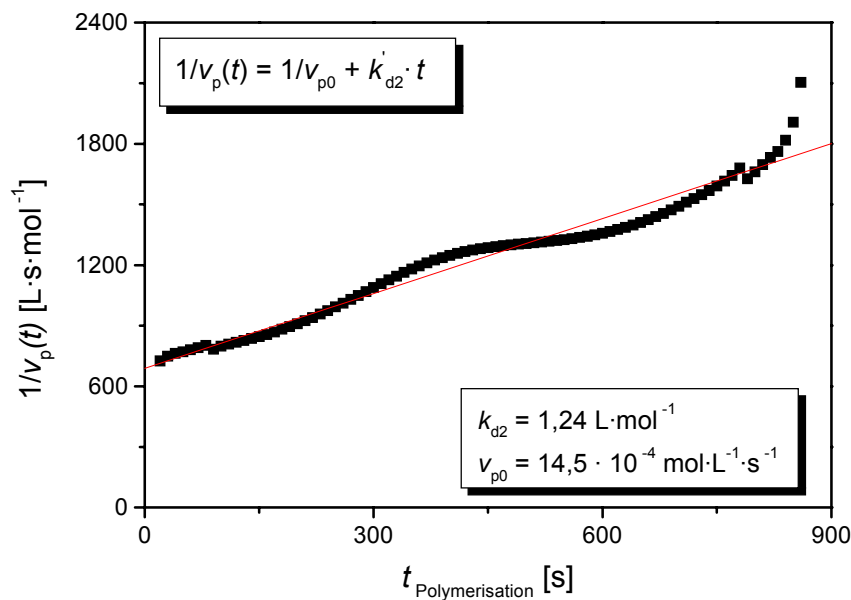


Abbildung B.6: Geschwindigkeitskoeffizient und Anfangsgeschwindigkeit bei Deaktivierung zweiter Ordnung.

C Tabellen der kinetischen Daten

C.1 *Ternär* aktivierte Systeme

Tabelle C.1: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **1** *ternär* aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	12,0	860	6,02	5,80	10,9	636	± 5
1b	100	11,9	700	5,16	4,78	14,6	475	± 3
1c	100	12,1	590	7,08	6,74	13,4	517	± 3
2	110	12,1	1020	3,20	3,18	19,6	354	± 4
3a	120	14,1	900	1,92	1,72	30,1	230	± 4
3b	120	15,2	880	1,68	1,48	27,3	254	± 3
4	130	16,1	440	1,15	1,33	50,4	137	± 5

Tabelle C.3: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **3** ternär aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	30,0	1240	2,44	2,63	6,0	1155	± 7
1b	100	24,0	580	6,96	7,19	6,0	1155	± 11
2	110	26,0	1180	2,88	2,54	8,7	802	± 8
3	120	25,0	1780	4,68	4,85	10,3	673	± 3
4a	130	30,0	840	2,31	2,55	19,7	352	± 6
4b	130	20,0	1200	0,61	0,55	23,4	296	± 6
5a	140	35,0	880	0,92	1,02	28,6	242	± 4
5b	140	35,0	620	0,42	0,41	27,7	250	± 9
6	150	35,0	890	0,33	0,32	35,1	197	± 3

Tabelle C.2: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **2** ternär aktiviert [53].

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	2,3	900	6,6	—	10,0	693	± 10
1b	100	2,3	900	9,1	—	13,0	533	± 8
1c	100	2,3	900	5,3	—	11,0	630	± 5
2	120	5,8	900	4,5	—	42,0	165	± 6
3	130	5,8	900	3,1	—	32,0	217	± 5
4a	140	5,8	900	2,8	—	51,0	136	± 7
4b	140	8,7	900	5,4	—	50,0	139	± 4
4c	140	11,6	900	9,1	—	53,0	131	± 6

Tabelle C.4: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **4** *ternär* aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	6,0	1350	4,65	4,09	7,2	963	± 3
1b	100	5,0	1240	3,33	3,43	7,6	911	± 3
2	110	5,5	630	2,94	2,97	9,2	751	± 5
3	120	6,2	560	1,33	1,17	13,2	525	± 4
4	130	6,0	1030	3,00	3,18	19,5	355	± 4
5a	140	8,9	680	1,90	1,95	24,4	284	± 5
5b	140	7,5	890	1,14	1,01	23,5	295	± 3
6	150	7,5	430	0,38	0,33	39,7	174	± 4

Tabelle C.5: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **5** *ternär* aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	8,1	890	6,69	6,11	7,0	990	± 17
1b	100	7,5	890	9,24	9,00	7,2	963	± 13
2	110	8,0	650	1,21	1,05	10,0	693	± 10
3a	120	8,5	700	1,44	1,21	13,0	533	± 7
3b	120	7,6	1070	1,70	1,52	13,7	506	± 11
4	130	7,9	780	1,60	1,68	18,7	371	± 8
5a	140	11,2	940	0,99	0,86	27,7	250	± 8
5b	140	8,5	850	1,21	1,35	24,8	280	± 6
6	150	15,4	680	0,48	0,39	30,5	227	± 4

Tabelle C.6: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **6** *ternär* aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	4,0	640	2,18	2,26	5,7	1213	± 16
1b	100	4,0	730	3,34	3,15	5,5	1260	± 16
2	110	5,0	730	1,67	1,55	8,3	832	± 9
3a	120	8,0	840	3,68	3,86	10,5	660	± 10
3b	120	6,0	580	3,40	3,24	10,9	636	± 5
3a	130	6,0	530	1,72	1,51	12,4	559	± 7
4b	130	8,0	930	2,48	2,85	12,8	542	± 14
5a	140	8,0	1480	4,60	4,51	15,4	450	± 3
5b	140	5,6	920	0,98	1,07	15,1	459	± 5
6	150	8,0	700	0,40	0,34	23,8	291	± 3

Tabelle C.7: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **7** *ternär* aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1	100	4,1	440	3,44	3,32	6,0	1153	± 6
2a	110	3,0	460	0,87	0,93	10,2	679	± 5
2b	110	9,2	460	2,26	2,07	10,1	686	± 6
3	120	8,8	600	3,38	3,08	18,9	366	± 2
4	130	10,0	790	3,61	3,52	23,5	295	± 3
5a	140	13,0	470	0,37	0,31	60,1	115	± 8
5b	140	7,0	450	0,39	0,40	63,8	109	± 11

Tabelle C.8: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **8** ternär aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	t_P [s]	Ausbeute PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	10,0	950	3,01	3,16	29,1	238	± 2
1b	100	10,0	860	2,92	2,76	31,0	224	± 4
2a	120	8,0	640	1,69	1,90	67,5	103	± 8
2b	120	10,0	580	0,96	0,79	61,2	113	± 4

C.2 MAO aktivierte Systeme

Tabelle C.9: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **1** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	14,5	6000	1540	3,54	3,31	9,4	736	± 3
1b	100	25,3	2000	1020	6,40	6,18	7,3	947	± 12
2	110	13,8	6000	810	0,71	0,60	10,4	667	± 4
3	120	14,3	6000	860	0,74	0,77	15,7	441	± 6
4	130	16,2	6000	890	2,26	2,47	19,9	348	± 10
5a	140	10,1	6000	760	2,01	2,24	24,7	281	± 9
5b	140	30,1	2000	1020	1,14	1,31	23,0	301	± 7

Tabelle C.10: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **2** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	12,8	5000	740	1,88	1,95	4,5	1540	± 10
1b	100	14,1	5000	1030	3,14	3,10	4,8	1453	± 14
2	110	14,2	5000	680	2,63	2,28	7,3	952	± 9
3	120	12,9	5000	590	2,54	2,36	10,2	679	± 12
4	130	12,8	5000	1020	1,38	1,47	12,4	559	± 7
5a	140	13,0	5000	970	0,91	0,96	15,3	453	± 6
5b	140	11,0	2000	600	1,72	1,52	15,9	436	± 9

Tabelle C.11: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **3** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	14,0	2000	1770	3,53	3,36	3,6	1915	± 7
1b	100	14,1	4000	1700	3,14	3,27	3,5	1986	± 13
1c	100	14,2	6000	1460	7,31	7,75	3,6	1920	± 15
1d	100	14,1	8000	850	3,39	3,16	3,0	2334	± 6
1e	100	13,8	10000	690	2,84	2,75	4,1	1712	± 16
2	110	13,8	6000	1140	5,76	6,22	4,4	1565	± 19
3	120	14,3	6000	830	4,68	4,45	5,2	1338	± 11
4	130	16,2	6000	940	5,09	4,70	7,6	917	± 13
5a	140	14,4	2000	410	2,62	2,55	10,9	636	± 7
5b	140	14,1	2000	540	0,93	0,80	9,6	720	± 12

Tabelle C.12: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **4** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	13,8	5000	810	9,89	9,52	4,1	1686	± 6
1b	100	13,0	5000	790	8,75	9,14	4,3	1627	± 16
2	110	12,8	5000	1330	9,26	8,81	5,6	1244	± 6
3	120	13,5	5000	720	2,44	2,54	8,2	845	± 8
4	130	13,8	5000	780	5,18	4,92	10,3	673	± 6
5a	140	17,8	2000	720	2,26	2,51	10,9	636	± 14
5b	140	13,5	5000	770	2,64	2,57	11,7	592	± 12

Tabelle C.13: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **5** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1	100	10,0	2000	810	3,78	3,57	4,1	1711	± 12
2a	110	10,0	6000	790	13,20	12,24	6,9	999	± 7
2b	110	10,0	2000	1330	4,09	3,98	6,4	1086	± 3
3	120	6,4	6000	720	7,17	6,87	7,8	883	± 11
4	130	8,1	6000	780	5,97	5,83	10,9	636	± 10
5a	140	7,1	6000	720	1,24	1,17	12,2	568	± 5
5b	140	7,5	6000	770	1,33	1,22	12,5	554	± 9

Tabelle C.14: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **6** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1a	100	6,0	2000	830	1,62	1,68	2,6	2626	± 14
1b	100	5,0	4000	750	6,34	6,00	2,8	2503	± 17
1c	100	6,0	6000	860	9,08	9,25	2,7	2615	± 5
1d	100	5,4	8000	670	8,2	3,16	8,1	3165	± 14
1e	100	5,2	10000	900	2,51	2,59	3,2	2208	± 15
2	110	6,0	4000	610	5,59	5,33	3,8	1829	± 14
3	120	5,5	6000	760	8,13	7,91	4,9	1403	± 11
4	130	5,3	6000	720	2,14	2,22	7,3	955	± 13
5a	140	6,1	6000	710	1,51	1,49	7,6	913	± 2
5b	140	7,0	6000	500	1,71	1,63	8,1	858	± 5

Tabelle C.15: Meßdaten, Geschwindigkeitskoeffizienten k_{d1} und Halbwertszeiten von **7** MAO aktiviert.

	T [°C]	$c \cdot 10^7$ [mol·L ⁻¹]	$\frac{[Al]}{[Zr]}$	t_P [s]	Ausb. PE [g]	Umsatz Ethen [g]	$k_{d1} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	τ [s]	Fehler [%]
1	100	18,5	1700	490	2,28	2,16	3,8	1844	± 17
2	110	17,5	1700	1540	8,09	7,87	4,6	1494	± 10
3	120	9,0	6000	1110	3,05	3,27	6,1	1144	± 6
4	130	10,1	6000	810	2,27	2,14	9,1	765	± 10
5a	140	10,5	6000	630	0,79	0,83	11,5	603	± 13
5b	140	10,5	6000	930	1,98	2,06	10,7	648	± 6

D Abkürzungsverzeichnis

A	Ausbeute [g]
A_d	Präexponentieller Faktor der <i>Arrhenius</i> -Gleichung [s^{-1}]
$a(T)$; $a_{ij}(T)$	Konstante der <i>Peng-Robinson</i> -Gleichung (beschreibt die Anziehungskräfte) [$\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$]
Å	Ångström
Al	Aluminium
$[Al]$	Aluminiumkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
AlCl_3	Aluminiumchlorid
AlEt_2Cl	Diethylaluminiumchlorid
Al_2O_3	Aluminiumoxid
AlR_3	Aluminiumtrialkyl
Ausb.	Ausbeute
b	Konstante der <i>Peng-Robinson</i> -Gleichung (beschreibt das Eigenvolumen) [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
ber.	berechnet
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
$[C^*]$, $[C^*_{\text{schnell}}]$, $[C^*_{\text{langsam}}]$	Konzentration aktiver Zentren [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
$[C^*]_0$	Anfangskonzentration aktiver Zentren [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
CaH_2	Calciumhydrid
C_6D_6	Deuteroenzol
CDCl_3	Deuteriochloroform
C_6F_5	Pentafluorphenylrest

$[(\text{ClMe}_2\text{Si})\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$	Bis(chlordimethylsilyl- η^5 -cyclopentadienyl)- zirkoniumdichlorid
cm	Zentimeter
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp_2ZrCl_2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 1
Cr	Chrom
CrO_3	Chrom(VI)oxid
d. Th.	der Theorie
$E_{A,d}$	Aktivierungsenergie der Deaktivierung [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
EI	Elektronenstoßionisation
EPS	Expandiertes Polystyrol
[<i>Ethen</i>]	Ethenkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$	Ethylidenbis(η^5 -indenyl)titandichlorid
$\text{Et}(\text{IndH})_2\text{ZrCl}_2$	Ethylidenbis(η^5 -tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
eV	Elektronenvolt
$f_i^I; f_i^{II}$	Fugazität der Komponente i in der Phase I bzw. II [Pa]
g	Gramm
Gew. %	Gewichtsprozent
griech.	griechisch
h	Stunde
H	Wasserstoff
H^\oplus	Proton
HDPE	High density polyethylene
H_2O	Wasser
HOAc	Essigsäure
Hz	Hertz
$\text{I}_1; \text{I}_2; \text{I}_3$	Schlafende Zentren
i. Vak.	im Vakuum
J	Joule
k	kilo
$k_I; k_{II}; k_{p,\text{schnell}}; k_{p,\text{langsam}}$	Geschwindigkeitskoeffizienten [$\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$] bzw. [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

k_{d1}	Geschwindigkeitskoeffizient der Deaktivierung 1. Ordnung [s^{-1}]
k'_{d2}	Geschwindigkeitskoeffizient der Deaktivierung 2. Ordnung [$L \cdot mol^{-1}$]
k_{Henry}	Henry-Konstante [Pa^{-1}]
k_{ij}	Binärer Wechselwirkungsparameter
K	Kalium
K	Kelvin
$K_1; K_2$	Gleichgewichtskonstanten [$mol \cdot L^{-1}$]
K_{aktiv}	Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion schlafender Zentren
KH	Kaliumhydrid
L	Liter
L	Ligand
L	Lösemittel
LDPE	Low density polyethylene
Li	Lithium
$LiAlH_4$	Lithiumaluminiumhydrid
LLDPE	Linear low density polyethylene
m	Milli
m	Multiplett
M	Mega
M	Metall
[M]	Monomerkonzentration [$mol \cdot L^{-1}$]
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
$Me_2C(CpFlu)ZrCl_2$	Isopropyliden-(1- η^5 -cyclopentadienyl)- (9- η^5 -fluorenyl)zirkoniumdichlorid
$[(2-MeO-3-Me-Bz)_2Si(Cp)_2]ZrCl_2$	Di(2-Methoxy-3-methylbenzyl)silyl- bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
$[2-MeO-3-Me-Bz)MeSi(Cp)_2]ZrCl_2$	(2-Methoxy-3-methylbenzyl)methylsilyl- bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 8

$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$	Dimethylsilylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- zirkoniumdichlorid 4
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	Dimethylsilylbis(1- η^5 -indenyl)zirkonium- dichlorid 5
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$	Bis[(bis(trimethylsilyl)amin)dimethylsilyl- η^5 -cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid 3
$(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	1,1,3,3-Tetramethyldisiloxanbis(η^5 -cyclo- pentadienyl)zirkoniumdichlorid 7
MgBr	Magnesiumbromid-Kation
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
min	Minute
Mio	Million
MS	Massenspektrometrie
m / z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
Na	Natrium
NaCl	Natriumchlorid
NaCp	Natriumcyclopentadienid
NaH	Natriumhydrid
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Bis(n -butyl- η^5 -cyclopentadienyl)zirkonium- dichlorid 2
Ni	Nickel
$[\text{NHR}'_3]^\oplus[\text{BAr}_4]^\ominus$	Trialkylammoniumtetrakisarylborat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NR'_3	Trialkylamin
OTs	Tosylat
p	Druck [MPa]
p_{krit}	Kritischer Druck [Pa]
p_i	Partialdruck der Komponente i [Pa]
p	para
P	Polymerkette
P	Produktivität [$\text{kg}_{PE} \cdot \text{g}_{Zr}^{-1}$]
Pa	Pascal
PE	Polyethylen

PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenyl
$[\text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}[\text{BAr}_4]^{\ominus}$	Triphenylcarbeniumtetrakisarylborat
$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	Diphenylmethylen(1- η^5 -cyclopentadienyl)- (9- η^5 -fluorenyl)zirkoniumdichlorid 6
$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^{\oplus}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{\ominus}$	Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluor- phenyl)borat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
$\text{R}_2^2\text{SiCl}_2$	Disubstituiertes Dichlorsilan
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s	Singulett
SiMe_2	Dimethylsilylengruppe
SO_2Cl_2	Sulfurylchlorid
SOCl_2	Thionylchlorid
<i>T</i>	Temperatur [K]
T_{krit}	Kritische Temperatur [K]
T_{red}	Reduzierte Temperatur
<i>t</i>	(Polymerisations)zeit [s]
TBS	<i>tertiär</i> -Butyldimethylsilylrest
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butylrest
$[(t\text{-Bu})_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$	Bis(1,3-di- <i>tertiär</i> -butyl- cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
THF	Tetrahydrofuran
TEA	Triethylaluminium
Ti	Titan
TiBA	Triisobutylaluminium
TiCl_4	Titantetrachlorid

TMA	Trimethylaluminium
U	Umdrehungen [s ⁻¹]
V_m^{fl}	Molares Flüssigphasen Volumen [L·mol ⁻¹]
V_m^i	Molares Volumen der Komponente i [L·mol ⁻¹]
VLDPE	Very low density polyethylene
v_p	Polymerisationsgeschwindigkeit [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
v_{p0}	Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
WW	Wechselwirkung
X_{Ethen}	Umsatz Ethen [g]
x_i	Molenbruch der Komponente i [mol·mol ⁻¹]
x_{Ethen}	Molenbruch Ethen in der Flüssigphase [mol·mol ⁻¹]
y_{Ethen}	Molenbruch Ethen in der Gasphase [mol·mol ⁻¹]
Zn	Zink
Zr	Zirkonium
[Zr]	Zirkoniumkonzentration [mol·L ⁻¹]
$[Zr_{deaktiviert}]$	Konzentration der zu Polymerisationsbeginn bereits deaktivierten Zentren [mol·L ⁻¹]
ZrCl ₄	Zirkoniumtetrachlorid
ZrCl ₄ · 2 THF	Zirkoniumtetrachlorid / THF-Addukt
$\alpha(T)$	Konstante der <i>Peng-Robinson</i> -Gleichung
δ	Chemische Verschiebung
τ	Halbwertszeit [s]
μ	Chemisches Potential [kJ·mol ⁻¹]
μ	mikro
ρ	Dichte [g·L ⁻¹]
ω	Azentrischer Faktor

Literaturverzeichnis

- [1] Produktionsdaten aus dem Jahr 2002 aus *Wirtschaftsdaten und Graphiken zu Kunststoffen August 2003*, Verband Kunststoffherstellende Industrie e. V. (<http://www.vke.de>) **2003**.
- [2] R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 486.
- [3] L. L. Böhm, J. Berthold, H.-F. Enderle, M. Fleissner, in: *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **1999**, 3.
- [4] R. Mülhaupt, *GAK* **1996**, 49, 395.
- [5] Produktionsdaten aus dem Jahr 2002 aus *European statistics - latest production and sales data*, The Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME) (<http://www.apme.org>) **2002**.
- [6] D. Gramminger, D. Purs, *Kunststoffe* **1998**, 88, 1674.
- [7] W. Müller, S. Jagdmann, *Kunststoffe* **1999**, 89, 26.
- [8] G. Beer, C. Justus, R. Mantel, W. F. Müller, H. Vogt, M. Vogt, *Kunststoffe* **2002**, 92, 30.
- [9] G. Beer, M. Flosdorff, U. Schulte, R. Seintsch, *Kunststoffe* **1999**, 89, 34.
- [10] R. Mülhaupt; B. Rieger, *Chimia* **1996**, 50, 10.
- [11] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 197.
- [12] R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 1341.

-
- [13] *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 6th edition, **1998**, electronic release.
- [14] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DP Nr. 973626 **1953**.
- [15] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [16] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- [17] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143.
- [18] A. Zletz (*Standard Oil of Indiana*), U.S.Pat. 269 225 (1954); *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 2777.
- [19] J. P. Hogan, R. L. Banks (*Phillips Petroleum Co.*), U.S.Pat. 2 825 721 (1958); *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 8621.
- [20] A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 1152.
- [21] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [22] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81.
- [23] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [24] K. H. Reichert, K. R. Mayer, *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 169, 163.
- [25] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [26] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.
- [27] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- [28] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [29] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 1220.
- [30] R. F. Jordan, R. W. Bajgur, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.

-
- [31] G. Luft, C. Götz, A. Rau, S. Schmitz, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, 70, 1424.
- [32] C. Götz, *Dissertation*, TU Darmstadt **2001**.
- [33] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 12.
- [34] W. F. Müller, *Polyethylene '99* **1999**, Session II/1.
- [35] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.
- [36] W. Kaminsky, K. Külper, S. Nieboda, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, 3, 377.
- [37] J. A. Ewen, A. Razavi, R. L. Jones, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [38] F. J. Gómez, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2001**, 34, 2072.
- [39] R. Leiko, F. J. Gómez, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2002**, 35, 3358.
- [40] W. Spaleck, M. Antberg, W. A. Hermann, J. Rohrmann, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, A. Winter, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1373.
- [41] H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21.
- [42] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, 14, 499.
- [43] W. Spaleck, M. Antberg, W. A. Hermann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1536.
- [44] G. M. Wilmes, J. L. Pulse, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2002**, 35, 6766.
- [45] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. Able (Ed.), Pergamon, Oxford **1982**, Bd. 3-7.
- [46] A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1378.

-
- [47] J. R. Boyles, M. C. Baird, B. G. Campling, N. Jain, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 84, 159.
- [48] M. Lathi, J. Koivumäki, J. V. Seppälä, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, 236, 139.
- [49] H.-F. Hermann, L. L. Böhm, *Polymer Commun.* **1991**, 32, 58.
- [50] C. Janiak, in *Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization in Metallocenes*, Edit. A. Togni, R. L. Halterman, VCH-Verlag Weinheim Volume II, **1998**, 547.
- [51] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [52] E. Rytter, M. Ystenes, K. Torshaug, J. A. Støvneng, *Macromolecules* **1998**, 31, 7149.
- [53] T. Wieczorek, *Dissertation*, TU Darmstadt **2000**.
- [54] W. Kaminsky in *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Thieme-Verlag Stuttgart, New York, Bd. E18 /II **1986**, 908.
- [55] H. Hähnsen, *Dissertation*, Universität Hamburg **1985**.
- [56] E. Rytter, T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1989.
- [57] R. L. Halterman, in *Metallocenes: Synthesis - Reactivity - Applications*, A. Togni, R. L. Halterman (Ed.); Wiley-VCH New York **1998**, 455.
- [58] T. E. Ready, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 11.
- [59] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
- [60] A. K. Zefirova, A. E. Shilov, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* **1961**, 136, 599.
- [61] F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci.: Part C* **1967**, 16, 2333.
- [62] P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7875.

- [63] T. J. Marks, C. Sishta, R. M. Hathorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [64] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- [65] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
- [66] I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, G. M. Zhidomirov, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **1999**, 128.
- [67] H. Sinn, I. Simmel, M. Ott, N. Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, D. Heitmann, E. Haupt, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **1999**, 105.
- [68] L. Resconi, S. Bossi, *Macromolecules* **1990**, 4489.
- [69] D. Cam, U. Giannini, *Macromol. Chem.* **1991**, *193*, 1049.
- [70] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [71] G. Fink, W. Zoller, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3265.
- [72] B. Rieger, C. Janiak, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *215*, 35.
- [73] G. G. Hlatky, H. W. Turner, D. J. Upton, *US-Pat. Appl.* **1990**, 459921; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 256897v.
- [74] H. W. Turner, G. G. Hlatky, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.
- [75] T. J. Marks, C. L. Stern, X. Yang, *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
- [76] M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1610.
- [77] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, C1.
- [78] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 426637; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136987c.

- [79] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 426638; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 136988d.
- [80] G. Fink, S. Hahn, *Macromol. Rapid. Commun.* **1997**, 18, 117.
- [81] J. C. W. Chien, T. Woei-Min, M. D. Rausch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 2387.
- [82] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907.
- [83] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.
- [84] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 114.
- [85] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 179.
- [86] M. Bochmann, S. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1715.
- [87] J. C. W. Chien, T. Woei-Min, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, 67, 33.
- [88] J. C. W. Chien, W. Song, M. D. Rausch, *Macromolecules* **1993**, 26, 3239.
- [89] O. Zarncke, *Dissertation*, Universität Hamburg **1991**.
- [90] T. Wieczorek, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt **1997**.
- [91] J. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1992**, 67, 33.
- [92] J. W. Chien, W. M. Tsai, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 149.
- [93] E. Negishi, T. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1501.
- [94] P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, C29.
- [95] D. B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3521.
- [96] A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1181.
- [97] A. D. Horton, *Organometallics* **1991**, 10, 3910.

- [98] M. C. Sacci, F. Farlini, Z. Q. Fan, I. Tritto, P. Locatelli, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 2397.
- [99] N. Herfert, *Dissertation*, Universität Düsseldorf **1992**.
- [100] J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng, *Organometallics* **1993**, 12, 3856.
- [101] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. E. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4111.
- [102] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325.
- [103] T. J. Marks, C. L. Stern, X. Yang, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1406.
- [104] W. Kaminsky, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1981**, 29, 373.
- [105] R. J. Meier, G. H. J. van Doremaele, S. Iarlori, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7274.
- [106] P. Cossée, *Tetrahedron Letters* **1960**, 17, 12.
- [107] P. Cossée, *Tetrahedron Letters* **1960**, 17, 17.
- [108] P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- [109] E. Arlman, P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [110] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 27.
- [111] J. J. Rooney, K. J. Ivin, C. D. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
- [112] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [113] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- [114] J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 91.
- [115] H. H. Brintzinger, H. Krauledat, *Angw. Chem.* **1990**, 102, 1459.

- [116] R. F. Jordan, Z. Guo, D. C. Swenson, *Organometallics* **1994**, *13*, 1424.
- [117] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.
- [118] R. H. Grubbs, L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3377.
- [119] L. Melander, W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, R. E. Krieger (Ed.), Malabar FL **1987**, 170.
- [120] C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7968.
- [121] M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 4036.
- [122] M. Ystenes, *J. Catal.* **1991**, *129*, 383.
- [123] M. Ystenes, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 71.
- [124] J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
- [125] H. H. Brintzinger, M.-H. Prosenc, F. Schaper, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, 223.
- [126] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [127] A. Fait, L. Resconi, G. Guerra, P. Corradini, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2104.
- [128] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York **1961**, Bd. 2.4.
- [129] S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Ethylene*, Butterworth, London **1992**, 24 und 84.
- [130] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim **1987**, 303.
- [131] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* **1999**, 712.

- [132] J. A. Beattie, *Chem. Rev.* **1949**, 44, 141.
- [133] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59.
- [134] S. Srivatsan, W. Gao. K. A. M. Gasem, R. L. Robinson Jr., *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 623.
- [135] W. Gao. K. A. M. Gasem, R. L. Robinson Jr., *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 185.
- [136] H. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker, J. M. Prausnitz, *Vapour-Liquid Equilibria for mixtures of low boiling substances*, D. Behrens; R. Eckermann (Ed.), Dechema, Frankfurt **1981**.
- [137] *Van-der-Waals-Zustandsgleichung, zitiert aus*: P. W. Atkins, *Pysikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim **1990**, 33.
- [138] K. S. Pitzner, D. Z. Lippman, R. F. Curl, C. M. Huggins, D. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3433.
- [139] M. B. King, *Chemical Engineer* **1975**, 26, 35.
- [140] G. Gao, J.-L. Daridon, H. Saint-Guirons, P. Xans, F. Montel, *Fluid Phase Equilibria* **1992**, 74, 85.
- [141] J. O. Valderrama, A. A. Ibrahim, L. A. Cristernas, *Fluid Phase Equilibria* **1990**, 59, 195.
- [142] R. Woldt, *Dissertation*, Universität Hamburg **1982**.
- [143] H. Horacek, *Die Makromol. Chem. Suppl.* **1975**, 1, 415.
- [144] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Chemistry & Industry* **1954**, 307.
- [145] *unveröffentlichte Arbeiten*, Dr. A. Rau, TU Darmstadt.
- [146] H. Köpf, N. Klouras, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38B, 321.

- [147] J. A. Ewen, L. Haspelagh, M. J. Elder, J. L. Atwood, H. Zhang, H. N. Cheng, *Transisition Met. Organomet. Cat. Olefin Polym.*, Edits. W. Kaminsky, H. Sinn, Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1988, 281.
- [148] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck (*Hoechst AG*), Ger. Offen. DE 3,907,965 (1989); *Chem. Abstr.* **1991**, 114, P 165103w.
- [149] A. Akimoto, *Metallocenes '95 Int. Congr. Metallocene Polym.* **1995**, 439.
- [150] A. Yano, M. Sono, S. Hasegawa, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 933.
- [151] M. D. Curtis, J. J. D'Errico, D. N. Duffy, P. S. Epstein, L. G. Bell, *Organometallics* **1983**, 2, 1808.
- [152] G. Luft, C. Götz, A. Rau, S. Schmitz, *Chem. Eng. Technol.* **1998**, 21, 954.
- [153] G. Luft, A. Rau, A. Dyroff, C. Götz, S. Schmitz, T. Wieczorek, R. Klimesch, A. Gonioukh, *Ternary Metallocene Based Catalysts in High Temperature, High Pressure Polymerization in Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Edit. W. Kaminsky, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **1999**, 651.
- [154] C. Götz, A. Rau, G. Luft, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 16.
- [155] R. Sugimoto, O. Uchida, K. Takeuchi, *Sci. Technol. Catalysis* **1994**, 62, 367.
- [156] S. Beck, M.-H. Prosenc, H. H. Brintzinger, R. Goretzki, N. Herfert, G. Fink, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **1996**, 111, 67.
- [157] R. Mülhaupt, D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C7.
- [158] R. Mülhaupt, D. Fischer, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 191.
- [159] E. Rytter, K. Thorshaug, A. Stokvold, A. Støvneng, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Edit. W. Kaminsky, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **1999**, 274.
- [160] H. P. Dornik, G. Luft, A. Rau, T. Wieczorek, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 558.

- [161] G. Fink, N. Herfert, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1359.
- [162] L. L. Böhm, *Polymer* **1978**, 19, 545.
- [163] J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, 15.
- [164] A. E. Hamielec, J. M. V. Estrada, *Polymer* **1994**, 35, 808.
- [165] J. C. W. Chien, B. Rieger, R. Sugimoto, D. Mallini, M. D. Rausch, in *Catalytic Olefin Polymerization*, Edit. T. Keii, K. Soga, Elsevier, Tokyo **1990**, 535.
- [166] J. Huang, G. L. Rempel, *J. Ind. Chem. Res.* **1997**, 36, 1151.
- [167] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [168] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 55.
- [169] M. Bochmann, T. Cuenca, D. T. Hardy, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, C10.
- [170] R. F. Jordan, D. J. Crowther, N. C. Baenzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1455.
- [171] W. Kaminsky, H. Sinn, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 424.
- [172] J. H. Teuben, A. Meetsma, Y. T. Yong, J. J. W. Eshuis, J. Renkema, G. G. Evans, *Organometallics* **1992**, 22, 362.
- [173] R. Spitz, P. Masson, C. Bibichon, A. Guyot, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 717.
- [174] M. C. Sacci, F. Forlini, I. Tritto, P. Locatelli, in *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Edit. W. Kaminsky, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **1999**, 294.
- [175] T. J. Marks, L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, *Organometallics* **1997**, 16, 842.
- [176] T. J. Marks, X. Yang, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.

- [177] M. L. H. Green, R. Gomez, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2607.
- [178] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, 10, 3910.
- [179] M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 830.
- [180] Q. Wang, R. Quyoum, D. Gillis, M.-J. Tudoret, D. Jeremic, B. K. Hunter, M. C. Baird, *Organometallics* **1996**, 15, 693.
- [181] M. Bochmann, S. Lancaster, *Organometallics* **1993**, 12, 663.
- [182] C. Pellecchia, D. Pappalardo, J. A. M. van Beek, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1995**, 89, 335.
- [183] M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, 17, 5908.
- [184] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 764.
- [185] D. Cam, F. Satori, A. Maldotti, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 2817.
- [186] R. F. Jordan, D. Crowthers, N. C. Baenzinger, A. Verma, *Organometallics* **1990**, 9, 2574.
- [187] R. F. Jordan, S. L. Borkowski, G. D. Hinch, *Organometallics* **1991**, 10, 1268.
- [188] R. Choukroun, B. Douziech, B. Donnadieu, *Organometallics* **1997**, 16, 5517.
- [189] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage VCH-Verlag, Weinheim, New York, **1987**, 161.
- [190] G. Erker, J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **1999**, 18, 3818.
- [191] A. A. H. v. d. Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, 16, 2651.
- [192] J. C. W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* **1991**, 29, 459.

-
- [193] W. Song, K. Shackett, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 375.
- [194] P. Pino, N. Piccolrovazzi, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics* **1990**, *9*, 3098.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Hans Peter Dornik
Geburtsdaten:	10.09.1971 in Darmstadt
Anschrift:	Berliner Straße 39 64372 Ober-Ramstadt
Familienstand:	ledig

Schulbildung

1978 - 1982	Grundschule Eiche-Schule Ober-Ramstadt
1982 - 1984	Förderstufe Pfaffenbergschule Mühlthal
1984 - 1991	Gymnasium Georg-Büchner-Schule Darmstadt

Zivildienst

August 1991 - November 1992	Verein zur Förderung spastisch Gelähmter und anderer Körperbehinderter e.V. Roßdorf
-----------------------------	--

Studium

WS 1992/93 - SS 1995	Grundstudium Chemie / TU Darmstadt
September 1995	Vordiplom
WS 1995/96 - SS 1999	Hauptstudium Chemie / TU Darmstadt
Juni 1999	Diplom in Organischer Chemie Thema: Aufklärung des Fragmentierungsmechanismus trimethylsilylierter Citronensäure

November 1999 - November 2003	Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt Thema: Deaktivierungskinetik metallo- cenkatalysierter Ethenpolymerisationen - Untersuchungen bei hoher Temperatur im mittleren Druckbereich -
-------------------------------	--

Tätigkeiten

November 1992 - Oktober 2000	Verein zur Förderung spastisch Gelähm- ter und anderer Körperbehinderter e.V. Roßdorf als Pflegehelfer in Teilzeit
------------------------------	--

Darmstadt, den 16. März 2004

Hans Peter Dornik
Berliner Straße 39

64372 Ober-Ramstadt

Darmstadt, den 16. März 2004

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Hans Peter Dornik
Berliner Straße 39

Darmstadt, den 16. März 2004

64372 Ober-Ramstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich meine Disseration selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.